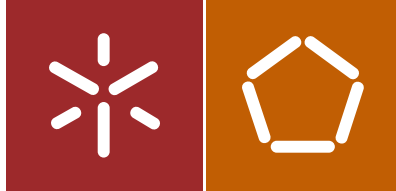


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruna Marisa Raimundo Fernandes

Preparação de Suspensões Aquosas
de Nanopartículas de Carbono para
Deposição em Superfícies



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruna Marisa Raimundo Fernandes

Preparação de Suspensões Aquosas de Nanopartículas de Carbono para Deposição em Superfícies

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação de
Professor Doutor Fernando Moura Duarte
Professora Doutora Maria Conceição Jesus Rego Paiva

DECLARAÇÃO

Nome: Bruna Marisa Raimundo Fernandes

Endereço eletrónico: a61932@alunos.uminho.pt Telefone:91712667

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 14148640

Título da dissertação: Preparação de Suspensões Aquosas de Nanopartículas de Carbono para Deposição em Superfícies

Orientador/es:

Professor Doutor Fernando Moura Duarte

Professora Doutora Maria da Conceição Paiva

Ano de conclusão: 2015

Mestrado em Engenharia de Materiais

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Ao terminar esta dissertação, sinto-me no dever de reconhecer que, para a sua realização, contribuíram diversas pessoas a quem estou, sinceramente, agradecida.

Primeiro de tudo, agradeço ao meu orientador, Fernando Duarte e à minha co-orientadora Maria da Conceição Paiva, pois sempre manifestaram interesse em ajudar-me e constantemente se disponibilizaram a receberem-me quando a eles recorri. Para além disso, também agradeço a transmissão de ensinamentos ao longo deste trabalho.

Agradeço, também, pela ajuda ao longo deste tempo, à Eunice, pois foi um grande apoio para a concretização da tese para além de ter sido, sempre uma pessoa prestável e disponível. Também agradeço ao Dr. Paulo Lopes pela disponibilidade de me ajudar na compreensão da técnica de espectroscopia de Ramam. Ao Pedro Rodrigues, que, para além de um colega de curso, é um grande amigo e que esteve sempre do meu lado a dar-me força e conselhos.

Para além destas, quero agradecer às pessoas mais importantes da minha vida, aos meus pais, António Fernandes e Laura Fernandes, e à minha irmã Beatriz, pois foram imprescindíveis para a realização da tese, pois acompanharam o meu estado de espírito ao longo do tempo, dando-me sempre conselhos, levantando a minha auto estima, dando-me força para que nunca desistisse.

A realização da tese só foi possível também graças ao Departamento de Polímeros. Assim, agradeço aos técnicos, pela liberação dos laboratórios, como dos equipamentos, bem como agradeço ao Departamento da Física também pela disponibilidade e cedência dos equipamentos.

RESUMO

O recente interesse em polímeros condutores criou novos incentivos para encontrar sistemas de materiais exclusivos, como compósitos condutores que oferecem aplicações funcionais, além de melhoria do desempenho mecânico. Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais compósitos reforçados com cargas dispersas, estas são caracterizadas por terem pelo menos uma dimensão na gama dos nanômetros.

Nos diferentes sistemas compostos espera-se que os nanocompósitos originem excelentes propriedades físicas, dependentes das propriedades das nanopartículas, no presente trabalho, tendo como objetivo as propriedades elétricas e mecânicas.

A produção de nanocompósitos poliméricos não é simples, uma vez que as nanopartículas de carbono, que são incorporadas no polímero, apresentam elevadas interações de Van der Waals, formando aglomerados estáveis e, para além disso, apresentam propriedades hidrofóbicas que dificultam a dispersão em solução aquosa de polímero. Por esse motivo recorre à funcionalização covalente ou não covalente das nanopartículas de carbono, utilizando, no último caso agentes tensioativos, ou substâncias anfífilas, com o objetivo de aumentar a dispersão das nanopartículas na solução aquosa de polímero.

Este trabalho teve como objetivo estudar as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de poliuretano reforçado com grafite exfoliada, sendo que foram utilizados três tipos de grafites, que se diferenciavam pelo tamanho das partículas, e o óxido de uma das grafites. Para além disso, foram alterados vários parâmetros de mistura, como o tempo de ultrassons, a quantidade e tipo de tensioativo e quantidade de grafite, com o objetivo de se verificar quais as melhores condições para dispersar as diferentes grafites.

Após verificação das melhores condições, as suspensões aquosas foram submetidas à centrifugação e, posteriormente, foram caracterizadas por espectroscopia de UV-visível, microscopia ótica e espectroscopia de Raman.

Para a produção dos filmes com estas suspensões, utilizaram-se duas técnicas que foram comparadas, tendo-se caracterizado os filmes quanto às propriedades mecânicas e elétricas, por microscopia eletrónica de varrimento e por termogravimetria.

Este estudo demonstrou que o composto anfífilo utilizado, pireno funcionalizado, influenciou de forma positiva a dispersão de grafite em meio aquoso e concluiu-se que o tempo de ultrassons é importante na dispersão, influenciando a dispersão das diferentes grafites. Verificou-se que as grafites com maior tamanho de partícula necessitaram de tempos de

aplicação de ultrassons mais longos para atingir suspensões aquosas estáveis e sem grandes aglomerados de nanopartículas, prejudiciais às propriedades mecânicas dos filmes.

ABSTRACT

The recent interest in conductive polymer systems has created new incentives to find exclusive materials such as conductive composites that offer functional applications, and mechanical improvements. The nanocomposites are a new class of materials where the filler is characterized by at least one dimension in the nanometer range.

The nanocomposite systems are expected to lead to excellent properties, depending on the nanoparticle type, in the present work aiming at electrical and mechanical performance.

However, the production of polymer nanocomposites is not simple, since the carbon nano fillers tend to form stable agglomerates that are difficult to disperse in the polymer. Carbon nanoparticles present Van der Waals interactions, and furthermore they have hydrophobic properties that hinder their dispersion in polymer aqueous dispersions. Hence, recourse to the covalent or non-covalent functionalization of the graphite. In the latter case surfactants and amphiphilic substances are typically used to increase the dispersion in water, and thus improve the dispersion in the polymer aqueous suspensions.

The present work aimed to study the mechanical, thermal and electrical properties of polyurethane reinforced with exfoliated graphite, using three types of nano graphite with different particle sizes, and the oxide of one of the graphites. In addition, the influence of various dispersion parameters was studied, such as time of ultrasound application, the amount and type of surfactant and the amount of graphite, in order to find the best conditions to disperse the graphite.

After optimizing the dispersion conditions, the suspensions were subjected to centrifugation and then were characterized by UV-visible spectroscopy, light microscopy and Raman spectroscopy.

For the production of films with these suspensions, two techniques were compared through mechanical and electrical characterization, electron microscopy and thermogravimetry.

Thus, this study showed that the amphiphilic compound used, functionalized pyrene, positively influenced graphite dispersion in an aqueous medium. It was found that sonication time is important for the dispersion, and that the larger nanoparticles required longer dispersion times, in order to disperse the agglomerates that have a negative influence on the final mechanical properties of the composites.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Símbolos	xvii
Lista de Abreviaturas	xviii
1. Introdução.....	1
2. Estado de Arte	5
2.1. Poliuretano	6
• Dispersões de Poliuretano (PUD)	6
• Revestimentos das PUD	7
• Aplicações dos revestimentos de PUD.....	9
2.2. Grafeno	9
➤ Estrutura	9
➤ Propriedades	10
2.3. Nanocompósitos	12
2.3.1. Nano compósitos polímero-grafeno	12
2.3.2. Aplicações	12
2.3.3. Métodos de dispersão	13
2.3.3.1. Métodos mecânicos	14
2.4. Funcionalização do grafeno.....	15
2.4.1. Funcionalização covalente de grafite	15
2.4.2. Funcionalização não covalente.....	16
3. Procedimento Experimental	19
3.1. Materiais	20
3.2. Procedimento experimental	21
3.2.1. Caracterização da dispersão Aquosa de Poliuretano.....	21
3.2.2. Mecanismos de produção do revestimento	21
3.2.3. Estudo da dispersão de grafite com tensioativo	22

3.2.4. Processamento dos revestimentos de PU com grafite	26
3.3. Técnicas de caracterização Utilizadas	26
❖ Espectroscopia de uv-visível	26
❖ Análise Termogravimétrica (TGA)	27
❖ Resistividade Elétrica	28
❖ Espectroscopia de Raman	31
❖ Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV)	33
4. Resultados e Discussão	35
4.1. Caracterização da dispersão aquosa de poliuretano	36
4.2. Caracterização do revestimento de Poliuretano	37
4.2.1. Processamento do revestimento	37
4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	37
4.2.3. Ensaio de tração	38
4.3. Efeito do tempo de ultrassons na dispersão de grafite	39
4.4. Efeito da concentração de grafite na dispersão em solução de PY	43
4.5. Efeito da concentração de pireno modificado na dispersão das grafites	45
4.6. Seleção do melhor tensioativo para dispersar a grafite	47
4.7. Preparação das dispersões para a produção dos filmes	50
4.8. Espectroscopia de Raman	52
4.9. Microscopia ótica	57
5. Caracterização dos filmes compósitos	63
5.1. Análise Termogravimétrica	63
5.2. Ensaio Mecânicos	66
5.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	75
5.4. Ensaio Elétricos	80
Conclusão	83
Trabalhos Futuros	87
Bibliografia	89
Anexos	95

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2. 1 - REAÇÃO DE UM GRUPO ISOCIANATO COM UM HIDROXILO PARA FORMAR O PU.	6
FIGURA 2. 2 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS REVESTIMENTOS A PARTIR DA EVAPORAÇÃO DA ÁGUA PRESENTE NA PUD [3].	8
FIGURA 2. 3 - FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO: GRAFENO (SUPERIOR ESQUERDO), GRAFITE (SUPERIOR DIREITO), NANOTUBO DE CARBONO (CANTO INFERIOR ESQUERDO) E FULERENO.	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 2. 4 - CURVA DE PERCOLAÇÃO: VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA ADIÇÃO DE CARGAS NUMA MATRIZ POLIMÉRICA ISOLANTE [13].	11
FIGURA 2. 5 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA ($\Omega.m$) (43).	12
FIGURA 2. 6 - MÉTODOS DE EXFOLIAÇÃO DA GRAFITE [21].	14
FIGURA 2. 7 - PROCESSO DE EXFOLIAÇÃO POR OXIDAÇÃO DA GRAFITE PARA ORIGINAR O GRAFENO [6].	16
FIGURA 2. 8 - EXFOLIAÇÃO DA GRAFITE COM AUXÍLIO DE TENSIOATIVO [22].	18
FIGURA 3. 1 - MOLÉCULA DE PIRENO MODIFICADO.	20
FIGURA 3. 2 - MOLÉCULAS DE PERILENOS COM DOIS TIPOS DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA.	20
FIGURA 3. 3 - CAIXA DE PETRI COM A PUD.	21
FIGURA 3. 4 - SISTEMA AUTOMÁTICO DE PRODUÇÃO DE FILMES.	21
FIGURA 3. 5 - MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUBSTRATO, VIDRO (A), PLACAS DE POLIESTIRENO (B), FOLHAS DE ACETATO (C) E POLIETILENO (D).	22
FIGURA 3. 6 - SONDA DE ULTRASSONS.	23
FIGURA 3. 7 - MEDIÇÃO DA RESISTIVIDADE PELO PROCESSO EM VOLUME (42).	29
FIGURA 3. 8 - MEDIÇÃO DA RESISTIVIDADE PELO PROCESSO SUPERFICIAL (42).	29
FIGURA 3. 9 - MOLDURA DE PAPEL COM O FILME PARA TRAÇÃO.	31
FIGURA 3. 10 - BANDAS PRESENTES NO ESPETRO DE RAMAN [37].	32
FIGURA 4. 1 - FILME DE PU PRODUZIDO NA CAIXA DE PETRI.	37
FIGURA 4. 2 - CURVA DE TGA OBTIDA PARA O FILME DE PU E RESPECTIVA DERIVADA.	37
FIGURA 4. 3 - CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO TÍPICA PARA O FILME DE PU.	38
FIGURA 4. 4 - DISPERSÃO DE 3 MG DE GNP C EM PY PARA DIFERENTES TEMPOS DE ULTRASSONS.	39
FIGURA 4. 5 - DISPERSÃO DE 3MG DE GNB EM PY PARA DIFERENTES TEMPOS DE ULTRASSONS.	40
FIGURA 4. 6 - DISPERSÃO DE 3MG DE GRAPHEXEL EM PY PARA DIFERENTES TEMPOS DE ULTRASSONS.	40
FIGURA 4. 7 - ESPECTROS DE UV-VÍSEL OBTIDOS PARA A DISPERSÃO DOS TRÊS TAMANHOS DE GRAFITE DIFERENTES, GNP C, GNB E GRAPHEXEL, A, B E C, RESPECTIVAMENTE, EM SOLUÇÃO AQUOSA DE PIRENO COM CONCENTRAÇÃO DE 0.3MG/ML.	41
FIGURA 4. 8 - ESPECTROS DE UV-VÍSEL OBTIDOS PARA A DISPERSÃO DA GNB E GRAPHEXEL PARA TEMPO DE 4 HORAS DE ULTRASSONS.	42
FIGURA 4. 9 - ESPECTROS DE UV-VISÍVEL PARA A GNB E GRAPHEXEL PARA TEMPOS DE ULTRASSONS DE 2 E 4 HORAS, 0.6 MG/ML DE GRAFITE.	43
FIGURA 4. 10 - GRÁFICO CONCENTRAÇÃO DE GRAFENO EM SUSPENSÃO VS. TEMPO DE ULTRASSONS PARA A CONCENTRAÇÃO DE PY=5x10 ⁻⁵ PARA AS TRÊS GRAFITES DIFERENTES.	44
FIGURA 4. 11 - GRÁFICO CONCENTRAÇÃO FINAL*TEMPO DE ULTRASSONS PARA A CONCENTRAÇÃO DE PY DE 1x10 ⁻⁴ PARA OS TRÊS TAMANHOS DE GRAFITE.	45
FIGURA 4. 12 - ESPECTROS DE UV-VISÍVEL PARA AS SOLUÇÕES GNP C/PBI 1, GNB/PBI 1 E GRAPHEXEL/PBI 1 PARA TEMPOS DE ULTRASSONS DE 30 E 60 MINUTOS.	47
FIGURA 4. 13 - ESPECTROS DE UV-VISÍVEL PARA AS SOLUÇÕES GNP C/PBI 2, GNB/ PBI 2 E GRAPHEXEL/ PBI 2 PARA TEMPOS DE ULTRASSONS DE 30 E 60 MINUTOS.	48
FIGURA 4. 14 - ESPECTROS UV PARA AS QUATRO GRAFITES ESTUDADAS.	50
FIGURA 4. 15 - A) MAPEAMENTO DO COMPÓSITO COM GRAPHEXEL B) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓTICA DA ÁREA MAPEADA.	52
FIGURA 4. 16 - ESPECTRO DE RAMAN PARA O PU, PY, GRAPHEXEL EM PÓ E GRAPHEXEL NO FILME DE PU.	53
FIGURA 4. 17 - A) MAPEAMENTO DO COMPÓSITO COM GNP C B) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓTICA DA ÁREA MAPEADA.	53
FIGURA 4. 18 - ESPECTRO DE RAMAN DA GNP C EM PÓ E NA DISPERSÃO E ESPECTROS DO PU E PY.	53
FIGURA 4. 19 - A) MAPEAMENTO DO COMPÓSITO COM GNB B) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓTICA DA ÁREA MAPEADA.	54
FIGURA 4. 20 - ESPECTRO DE RAMAN PARA O PU, PY E GNB EM PÓ E GNB NO PU.	54

FIGURA 4. 21 - A) MAPEAMENTO DO COMPÓSITO COM GNB-O B) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓTICA DA ÁREA MAPEADA.	54
FIGURA 4. 22 - ESPECTRO DE RAMAN PARA O PU, PY E GNB-O EM PÓ E GNB-O NO PU.....	55
FIGURA 4. 23 - ESPECTRO DE RAMAN DAS GRAFITES EM PÓ.....	56
FIGURA 4. 24 - IMAGENS DE M.O DAS DISPERSÕES DE GRAFITE/PU/PY PARA DIFERENTES PERCENTAGENS DE GRAFITE.	57
FIGURA 4. 25 - CURVAS DA CUMULATIVA DA RAZÃO DE ÁREA EM FUNÇÃO DA ÁREA DOS AGLOMERADOS. A) CORRESPONDE À PERCENTAGEM DE 0.05%, B) DE 0.1% E C) DE 0.2%.	59
FIGURA 5. 1 - CURVAS DE TGA- A) GNB; B)GRAPHIXEL; C) GNB-O; D) GNP C.....	63
FIGURA 5. 2 - CURVA DE TGA DO PU E SUA DERIVADA.....	64
FIGURA 5. 3 - CURVAS DE TGA PARA O PU, PU+PY E PARA OS DIFERENTES TAMANHOS DE GRAFITE, MAS PARA A PERCENTAGEM DE 0.2%.	65
FIGURA 5. 4 - CURVAS DE TRAÇÃO PARA A CONCENTRAÇÃO DE 0.1% DE GRAFITE. FIGURA A) FILMES PROCESSADOS PELA TÉCNICA MANUAL; B) FILMES PROCESSADOS PELA TÉCNICA AUTOMÁTICA.	66
FIGURA 5. 5 - MÓDULO DE YOUNG PARA AS TRÊS PERCENTAGENS PARA A GRAPHIXEL A); GNB B); GNP C C) E GNB-O D).	67
FIGURA 5. 6 - TENSÃO DE CEDÊNCIA PARA AS TRÊS PERCENTAGENS PARA A GRAPHIXEL A); GNB B); GNP C C) E GNB-O D).	68
FIGURA 5. 7 - DEFORMAÇÃO PARA AS TRÊS PERCENTAGENS PARA A GRAPHIXEL A); GNB B); GNP C C) E GNB-O D).....	69
FIGURA 5. 8 - TENSÃO DE ROTURA PARA AS TRÊS PERCENTAGENS PARA A GRAPHIXEL A); GNB B); GNP C C) E GNB-O D).	70
FIGURA 5. 9 - MÓDULO DE YOUNG PARA OS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS PELA TÉCNICA AUTOMÁTICA PARA AS TRÊS GRAFITES.	71
FIGURA 5. 10 - TENSÃO DE CEDÊNCIA PARA OS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS PELA TÉCNICA AUTOMÁTICA PARA AS TRÊS GRAFITES. .	72
FIGURA 5. 11 - DEFORMAÇÃO PARA OS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS PELA TÉCNICA AUTOMÁTICA PARA AS TRÊS GRAFITES.....	73
FIGURA 5. 12 - TENSÃO DE ROTURA PARA OS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS PELA TÉCNICA AUTOMÁTICA PARA AS TRÊS GRAFITES. ...	74
FIGURA 5. 13 - A) IMAGENS DE SEM DA GRAPHIXEL. B) E C) IMAGENS DOS REVESTIMENTOS REALIZADOS PELA TÉCNICA MANUAL. C) E D) IMAGENS RELATIVAS AO SEM DA GRAPHIXEL PARA O PROCESSO AUTOMÁTICO.	76
FIGURA 5. 14 - A IMAGENS DE SEM DA GNB. B) E C) REVESTIMENTOS REALIZADOS PELA TÉCNICA MANUAL. C) E D) IMAGENS DE SEM DOS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS PELO PROCESSO AUTOMÁTICO.	77
FIGURA 5. 15 - A IMAGENS DE SEM DA GNP C. B) E C) REVESTIMENTOS REALIZADOS PELA TÉCNICA MANUAL. C) E D) IMAGENS DE SEM DOS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS PELO PROCESSO AUTOMÁTICO.	78
FIGURA 5. 16 - A) E B) REVESTIMENTOS REALIZADOS PELA TÉCNICA MANUAL.	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 2. 1 - PROPRIEDADES DO GRAFENO.	10
TABELA 3. 1 - CARACTERÍSTICAS DAS GRAFITES UTILIZADAS.....	20
TABELA 3. 2 - PROPRIEDADES DA PUD.	20
TABELA 3. 3 - CONDIÇÕES ESTUDADAS PARA A DISPERSÃO DA GRAFITE.	25
TABELA 4. 1 - MASSAS DAS AMOSTRAS DA PUD E AS PERCENTAGENS DE PU PRESENTES.....	36
TABELA 4. 2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS OBTIDAS PARA O FILME DE PU.....	39
TABELA 4. 3 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GRAFITE, DE PY, DO TEMPO DE ULTRASSONS E DA CONCENTRAÇÃO FINAL NA DISPERSÃO DE CADA TIPO DE GRAFITE.	46
TABELA 4. 4 - VALOR DAS CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES PARA OS TRÊS TIPOS DE GRAFITES E PARA OS TRÊS TENSIOATIVOS.	49
TABELA 4. 5 - CONCENTRAÇÃO FINAL PARA AS DISPERSÕES DE CADA GRAFITE.	51
TABELA 4. 6 - AGLOMERADOS PRESENTES NOS COMPÓSITOS.	61
TABELA 5. 1 - MASSA DE RESÍDUO CORRESPONDENTE AOS COMPÓSITOS PU/GRAFITE/PY PARA A TEMPERATURA DE 760 °C.	64
TABELA 5. 2 - TEMPERATURA DO PICO DA DERIVADA CORRESPONDENTE AO PRIMEIRO PASSO DE DEGRADAÇÃO DOS COMPÓSITOS PU/PY/GRAPHAXEL.	65
TABELA 5. 3 - RESISTIVIDADE PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES PERCENTAGENS DE GRAFITE PARA O PROCESSO MANUAL.	80
TABELA 5. 4 - RESISTIVIDADE PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES PERCENTAGENS DE GRAFITE PARA O PROCESSO AUTOMÁTICO. ..	80
TABELA 5. 5 - RESISTIVIDADE DAS AMOSTRAS PARA AS DIFERENTES PERCENTAGENS DE GRAFITE (ENSAIOS REPETIDOS).	81

LISTA DE SÍMBOLOS

A-Área transversal da amostra

E-Módulo de Elasticidade

F- Força

l- Comprimento final

l_0 - Comprimento inicial

ϕ – Concentração do material condutor

ϕ_0 – Concentração do limiar de percolação

S/cm- Siemens por cm

S/m- Siemens por metro

α - Absortividade mássica

Δl – Variação do comprimento

ε – Deformação da amostra

ρ - Resistividade elétrica

σ - Condutividade elétrica

.

LISTA DE ABREVIATURAS

GNB- Grafite Nacional Brasil

GNB-O- Grafite Nacional Brasil oxidada

GnP C- Graphene Nanoplatelets grade C

HMDI- metilenobisciclohexilo

IPDI- diisocianato de isoforona

Min- minutos

MO- Microscopia ótica

PBI 1- Perileno Besimuda modificado

PBI 2-Perileno Besimuda modificado

PU- Poliuretano

PUD- Dispersão de poliuretano

PY- pireno modificado

Rpm- rotações por minuto

SEM- Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês Scanning Electron Microscope)

t- tempo

TGA- Análise termogravimétrica (do inglês Thermal Gravimetric Analysis)

TMXDI - diisocianato de m-tetrametilxilileno

T-temperatura

VOC- Componentes orgânicos voláteis

1 . INTRODUÇÃO

Os compósitos à base de polímeros começaram a ser desenvolvidos na década de 1960 [1], com o objetivo de se criar novos materiais com melhores propriedades, uma vez que os polímeros se caracterizam por serem leves, apresentarem baixo custo, grande resistência e facilidade de processamento. No entanto, e como para algumas aplicações é essencial que estes materiais apresentem melhores propriedades, é necessário utilizar, em simultâneo, vários materiais, recorrendo-se à formação de nanocompósitos com o compromisso de desenvolver materiais fortes, duráveis, multifuncionais e com baixo teor de nanopartículas [1]. A combinação de cargas com o polímero promove propriedades finais intermédias entre as da matriz e as do reforço, isto é, que quando se utilizam reforços, é de se esperar que as propriedades do compósito sejam inferiores às do reforço, mas superiores às da matriz.

Entre os possíveis reforços para se obter materiais compósitos são de destacar os natotubos de carbono e o grafeno. Estes materiais, reconhecidos como materiais de nova geração, apresentam alto desempenho e multifuncionalidade, o que os torna materiais promissores e de grande interesse para os estudos. Adicionalmente, os estudos realizados mostram que ambos apresentam boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas e que, quando adicionados a outras matérias-primas, originam materiais compósitos com um conjunto de propriedades melhoradas.

O grafeno é um material com grandes potencialidades e apresenta aplicações em diversas áreas, como por exemplo, nas telecomunicações, sendo possível utilizá-lo em telas flexíveis e também, nas baterias. No entanto, este material também está a ser estudado para aplicação em auriculares para melhorar a qualidade do som, e é também utilizado em filmes poliméricos, empregues em diferentes áreas, como na construção, transportes, medicina, e na indústria aeroespacial, entre outras. Estes filmes podem ter a função de proteger superfícies, prevenindo a abrasão e a erosão.

Todavia, ainda existem vários obstáculos para se conseguir atingir as propriedades-alvo, na medida em que o principal problema está na dispersão das nanopartículas, pois a grande afinidade entre elas leva à sua aglomeração, devido às forças de Van der Waals, que são responsáveis pela forte interação entre as folhas de grafeno. Assim, para se vencer este obstáculo, realizaram-se estudos que procuram reduzir as forças de interação e recorrem à funcionalização da grafite, que pode ser covalente ou não covalente. Relativamente à funcionalização não covalente, utilizam-se agentes tensioativos que vão ter como função separar as folhas de grafeno e promover a dispersão dos aglomerados.

Relativamente à funcionalização covalente da grafite, ocorrem modificações químicas [2], um exemplo deste tipo é a redução do óxido de grafeno, modificado que produz dispersões estáveis das folhas de grafeno. A alteração estrutural pode ter lugar no final das folhas ou sobre a superfície destas, sendo que nesta ocorre hibridização dos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 , acompanhada por uma perda da conjugação eletrônica. Neste estudo, vai ser empregue a funcionalização não covalente, em que os agentes tensioativos a utilizar são o pireno modificado (PY) e os perilenos modificados (PBI 1 e PBI 2). Estes vão dispersar três tipos de grafites com granulometrias diferentes, GnP C, GNB e Graphexel, pequena, média e grande, respetivamente.

Atendendo ao problema de dispersão do grafeno, este trabalho tem como principal objetivo estudar o efeito da adição deste material em dispersões aquosas poliméricas, uma vez que as dispersões têm vindo a ser cada vez mais utilizadas devido à preocupação com o meio ambiente. Outro objetivo deste trabalho é estudar a influência do tensioativo na dispersão do grafeno, variando parâmetros de dispersão, tais como o tempo de ultrassons e, para além disso, estudar as propriedades finais do revestimento.

De modo a cumprir os objetivos propostos, organizou-se esta tese em seis capítulos. O primeiro capítulo é dedicado à introdução da tese e o segundo capítulo ao estado da arte relacionado com o tema desenvolvido na tese. O terceiro capítulo refere os materiais e os procedimentos experimentais utilizados. O quarto apresenta os resultados e a discussão destes e o seguinte capítulo menciona as principais conclusões alcançadas neste trabalho. No último, são apresentadas propostas para trabalhos futuros.

2 . ESTADO DE ARTE

2.1 Poliuretano

Os poliuretanos pertencem à família dos materiais poliméricos heterogêneos e foram descobertos na década de 30 por Otto Bayer e colaboradores com o objetivo de competir com as fibras de poliamida [3]. O poliuretano é um polímero, formado por unidades de uretano, que resulta da reação de poliadição de um grupo isocianato (NCO) com um álcool (hidroxilo, OH), como representado na figura 2.1.

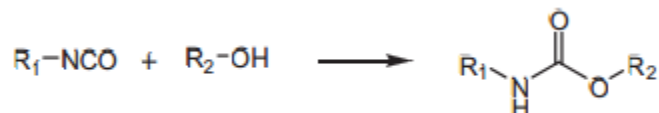


Figura 2. 1 - Reação de um grupo isocianato com um hidroxilo para formar o PU.

O poliuretano é um material aplicado na indústria de revestimentos para proteção de uma variedade de substratos, quer em metais, polímeros ou até madeira, dado que apresenta versatilidade e excelentes propriedades, físicas e mecânicas, uma vez que há facilidade de incorporar outros grupos funcionais na cadeia de polímero [4]. Para além desta indústria, o PU é um material que é muito utilizado em dispositivos biomédicos, como implantes internos, devido às suas propriedades mecânicas e boa biocompatibilidade, apresentando, simultaneamente, uma resistência à flexão muito elevada quando comparados com grande parte dos elastómeros [4].

- **Dispersões de Poliuretano (PUD)**

As dispersões aquosas de poliuretano (PUDs) têm vindo a ser cada vez mais utilizadas devido à preocupação com o meio ambiente, na medida em que os sistemas químicos de base aquosa são menos agressivos ambientalmente. São caracterizadas por serem sistemas coloidais binários [3], uma vez que as partículas de poliuretano, constituídas por cadeias lineares de poliuretano, estão dispersas e estabilizadas num meio aquoso contínuo. No entanto, os poliuretanos apresentam um problema, pois não são solúveis em água, sendo essencial alterar a sua estrutura química para formar dispersões aquosas estáveis.

Na síntese é necessário utilizar componentes básicos, como o poliol, diisocianato e um extensor de cadeia.

Relativamente aos poliois, os mais utilizados na síntese são os poliésteres, que têm o grupo funcional éster (-COO-), e poliéter, que contêm o grupo funcional éter (-CO-). Estes apresentam algumas vantagens, como baixa viscosidade, baixo custo, boa resistência química e térmica, e como desvantagens o envelhecimento por ação da luz e

propriedades adesivas fracas tal como a resistência mecânica. Quanto aos poliésteres, estes apresentam como vantagens uma boa estabilidade à luz, onde os produtos exibem elevada flexibilidade, boas propriedades adesivas e boa resistência mecânica e térmica. Já as desvantagens são o preço e a viscosidade elevada [4].

No que diz respeito aos diisocianatos, estes possuem uma reatividade elevada com a água, originando produtos com grande viscosidade [4]. Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos, sendo os mais utilizados o diisocianato de isoforona (IPDI), o diisocianato de m-tetrametilxilileno (TMXDI) e o 4,4'-metilenobisciclohexilo (HMDI), na medida em que estes exibem baixa reatividade com a água e baixa viscosidade do pré- polímero e, para além disso, originam produtos finais com boa resistência ao envelhecimento por ação de luz. Como desvantagens apresentam o seu custo superior e requerem a adição de catalisadores e temperaturas de síntese superiores (80 a 100 °C), quando comparados com os isocianatos aromáticos.

Em relação aos extensores de cadeia, estes têm como função de reagir com os isocianatos residuais, aumentando a massa molecular do poliuretano. Podem ser um diol ou uma diamina que forma grupos ureia, sendo esta a mais utilizada, devido à sua elevada reatividade com o grupo NCO, permitindo a extensão com as partículas já dispersas em água [4].

Estes polímeros podem ser encontrados sob a forma de elastómeros, fibras e espumas, no entanto a indústria tem recorrido à dispersão dos poliuretanos em água, uma vez que, como já foi referido, cada vez mais há uma preocupação a nível mundial com as substâncias orgânicas voláteis tóxicas (VOC). No entanto, o facto de apresentar excelentes propriedades e polivalência da formulação permite obter diferentes produtos para as aplicações desejadas. Quando comparada com os produtos de base solvente, o PUD apresenta a grande vantagem de ter toxicidade menor, dado que não se utilizam solventes orgânicos. Pode apresentar também boa compatibilidade com os pigmentos e outros tipos de polímeros e, para além disso, há a vantagem de se poder ajustar a viscosidade recorrendo a aditivos, como espessantes [3].

- **Revestimentos das PUD**

Independentemente das aplicações das PUD é necessário ocorrer a formação dos revestimentos. Estes formam-se através de processos de coalescência (fig.2.2) cujas partículas individuais, com dimensões entre 20 nm e 200 nm e alta energia superficial,

difundem-se, deformam-se e unem-se à medida que a água evapora. A formação dos revestimentos depende das propriedades da dispersão aquosa, como a viscosidade, o teor de sólidos, o tamanho de partícula e da presença de co-solventes, definindo estas propriedades a qualidade do filme e do tempo de secagem.

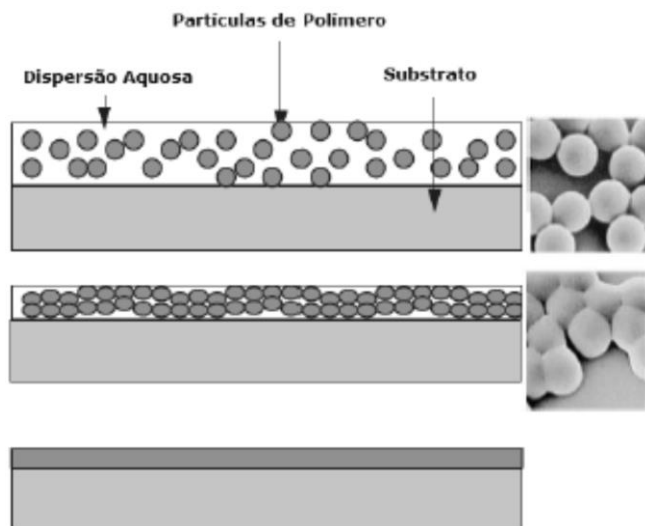


Figura 2. 2 - Mecanismos de formação dos revestimentos a partir da evaporação da água presente na PUD [3].

Relativamente à viscosidade, esta não pode ser elevada, uma vez que favorecem a formação de uma película superficial, impossibilitando a evaporação da água, localizada no interior, promovendo filmes com qualidade fraca e tempos de secagem elevados. No entanto, também não pode ser baixa, pois pode conduzir a uma forte penetração da PUD no substrato. Para obter a viscosidade ideal para a formação dos filmes, pode adicionar-se espessantes, que vão produzir filmes com boa qualidade.

No que concerne ao teor de sólidos, a PUD apresenta um valor entre 35 e 50%, variando de acordo com o processo de síntese utilizado e o tipo de aplicação. Quando se pretende utilizar o PUD em revestimentos, o teor de sólidos é inferior a 40% [3].

O tamanho de partícula, também influencia a formação do filme uma vez que o objetivo é obter um filme homogêneo. Dado que as partículas do mesmo tamanho (grande ou pequeno) deixam espaços livres entre elas, o ideal é existir uma distribuição de tamanhos para favorecer o empacotamento.

Também o co-solvente vai ter um papel importante de modo a facilitar a formação do filme, uma vez que a água funciona como plastificante e impede a reorganização das partículas [3].

Na produção dos filmes a adesão destes ao substrato é importante, uma vez que é necessário que o filme de poliuretano seja removido do substrato facilmente e, assim, testar as propriedades mecânicas, elétricas entre outras dos filmes.

• Aplicações dos revestimentos de PUD

Os revestimentos de PUD têm diversas aplicações e têm cada vez mais utilizações quando a exigência é para esforços maiores. As diferentes propriedades que estes podem apresentar dependem dos reagentes e da formulação da dispersão. Estes filmes podem ser usados nas áreas industriais como na indústria automóvel, por exemplo em tabliers, na indústria têxtil e na do calçado, adesivos e para revestir substratos, uma vez que estes aderem às superfícies facilmente. Algumas empresas, como a ITVER, já desenvolveram revestimentos para rolos ou cilindros. Para além disto, também já se estudam formas de desenvolver revestimentos com propriedades elétricas, para aplicar em revestimentos antiestáticos e materiais condutores [5].

2.2. Grafeno

➤ Estrutura

O grafeno é material revolucionário com grandes potencialidades, que foi isolado e estudado por Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester, sendo que os estudos teóricos efetuados e a confirmação experimental das propriedades permitiu que eles fossem galardoados com o Prémio Nobel da Física em 2010.

O carbono é um dos elementos mais versáteis da natureza que pode originar uma variedade de estruturas estáveis, designadas como formas alotrópicas. Estas são estruturas que apresentam um ordenamento espacial preciso das orbitais em torno de um átomo central de carbono com distintos tipos de hibridização [6]. O número e a natureza das ligações dos átomos determinam a geometria e as propriedades dos alótropos [6], sendo o grafeno um

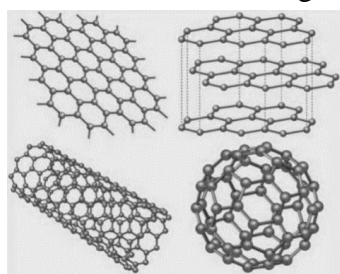


Figura 2. 3 - Formas alotrópicas do carbono: grafeno (superior esquerdo), grafite (superior direito), nanotubo de carbono (canto inferior esquerdo) e fulereno.

material 2D uma das formas alotrópicas do carbono, assim como os fulerenos (0D), os nanotubos de carbono (1D) e a grafite (3D), fig 2.3. [7] [8]. A grafite é um cristal constituído por átomos de carbono com hibridação sp^2 , ligados entre si, formando uma geometria hexagonal plana. As monocamadas empilhadas, que constituem a grafite, são conhecidas individualmente como grafeno [9] [6]. Quando a folha de grafeno é enrolada ao longo de uma determinada direção obtém-se o nanotubo de carbono [7]. O grafeno caracteriza-se por ser hidrofóbico e não é solúvel em nenhum solvente [10].

O grafeno tem vindo a impulsionar vários estudos, uma vez que apresenta grandes qualidades em relação às suas propriedades físicas e químicas, bem como as suas amplas aplicações. Este material apresenta propriedades óticas, mecânicas, térmicas e elétricas [11] excepcionais como está representado na tabela 2.1.

Tabela 2. 1 - Propriedades do grafeno.

➤ **Propriedades [8] [12]**

<i>Módulo de Young</i>	~1,0 TPa
<i>Condutividade térmica</i>	~5000 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
<i>Mobilidade de transporte de carga</i>	~200 000 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
<i>Área de superfície teórica</i>	~2630 m ² g ⁻¹
<i>Transmitância</i>	97,7%

O grafeno é o material mais fino conhecido até aos dias de hoje e também é considerado mais resistente que o diamante. Para além disso, é um material flexível e extraordinariamente duro [6].

Uma outra propriedade fundamental deste material é a espessura das folhas individuais do grafeno, de 0,34 nm. No entanto, outra propriedade que deve ser referida é a elevada razão de aspeto, ou seja, a proporção de dimensões laterais, relativamente à espessura que é de 10⁴ ou superior, para além da alta flexibilidade intrínseca [12].

Relativamente às propriedades elétricas, o grafeno apresenta propriedades únicas, na medida em que os portadores de carga do grafeno são descritos como fermiões de Dirac, com uma mobilidade elevada. Isto resulta na possibilidade de observação de fenómenos quânticos à temperatura ambiente [6]. Os nanocompósitos condutores de grafeno são amplamente utilizados em materiais anti-estáticos, em sensores químicos e dispositivos eletrónicos, entre outros [13]. Para além de ser um material com excelente condução elétrica, também é transparente, uma vez que só absorve 2,3% da luz que incide sobre ele, isto deve-se ao fato de ter apenas um átomo de espessura.

• Propriedades Eléctricas

Para que ocorra condução é necessário que as cargas estejam a uma distância mínima formando um caminho condutor. Este mecanismo é explicado pela teoria da percolação, ou seja, a matriz polimérica passa a conduzir corrente eléctrica a partir de uma quantidade de material condutor, que se designa por limiar de percolação. Assim, quando se adicionam à matriz baixas quantidades de grafite (abaixo do limiar de percolação), que é um material condutor, a condutividade do compósito vai ser igual à da matriz isolante, sendo que a região vai ser denominada de não percolativa (região 1), como pode ser observado na figura 2.4. No entanto, acima deste limiar sucede uma mudança abrupta da condutividade do compósito em função da quantidade mássica da carga. A região percolativa (região 2) acontece quando há um acréscimo contínuo da quantidade de carga condutora no compósito que induz um aumento gradativo da condutividade. O limiar de percolação é determinado da seguinte forma:

$$\sigma(p) = \sigma_0(P - P_0)^t \text{ para } P > P_C \quad (1)$$

Relativamente a P_C , este corresponde ao limiar de percolação, o p refere-se ao teor de carga e o t representa o expoente crítico que diz respeito ao número de contactos médios por partícula no limiar de percolação e σ_0 depende da condutividade das nano cargas. Na condução eléctrica dos compósitos poliméricos, a percolação depende fortemente da razão de aspeto (L/D) das cargas, das propriedades eléctricas, da dispersão e orientação das cargas no interior da matriz [14].

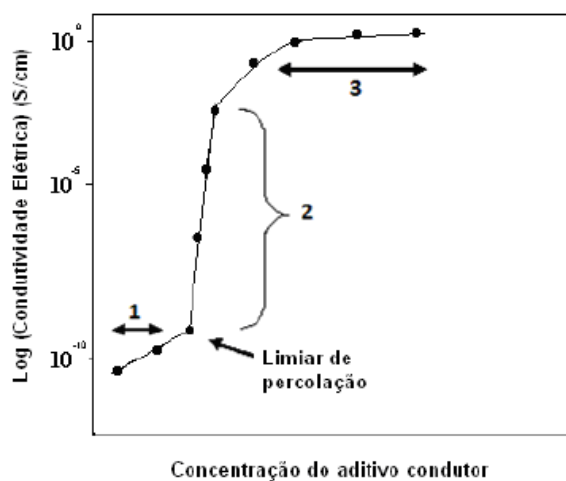


Figura 2. 4 - Curva de percolação: variação da condutividade eléctrica em função do aumento da adição de cargas numa matriz polimérica isolante [13].

Na figura 2.5, estão representados os valores da resistividade elétrica, ou seja, através da escala, é possível verificar quando um material é condutor, isolante ou semicondutor.

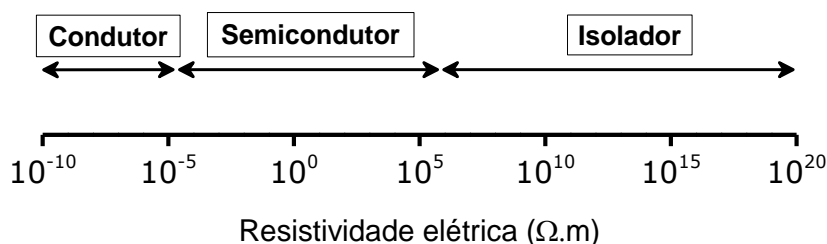


Figura 2. 5 - Resistividade elétrica ($\Omega.m$) (43).

Apesar das excelentes propriedades que o grafeno apresenta e existir uma larga aplicação deste na ciência dos materiais, a dispersão deste material ainda é um desafio, uma vez que a monocamada de grafeno tem tendência a aglomerar em grafite multicamada [15]. Assim, é necessário recorrer à funcionalização covalente ou não covalente e métodos mecânicos para se obter uma dispersão estável de grafeno, ou atingir um nível de exfoliação elevado da grafite, formando um nanomaterial que, não sendo grafeno, se aproxima deste (grafite com um pequeno número de camadas de grafeno, ou “few-layer graphene”), aproximando-se das suas propriedades.

2.3 Nanocompósitos

2.3.1 Nano compósitos polímero-grafeno

Os nano compósitos poliméricos exploram as propriedades de ambos os materiais, quer do polímero quer do grafeno, melhorando o desempenho do produto final. As propriedades mecânicas podem ser melhoradas, quando as nanopátículas de grafeno são dispersas de forma homogênea na matriz e a carga externa é transferida desde a matriz através da interface com o reforço e até ao nanomaterial [16].

2.3.2 Aplicações

Desde que o grafeno foi descoberto em 2004, tem sido um dos materiais mais utilizados na ciência. Algumas investigações têm demonstrado que este material pode ser utilizado na eletrónica em transístores e filmes transparentes condutores, uma vez que apresenta uma

grande mobilidade e propriedades mecânicas excelentes, daí que os filmes com grafeno sejam promissores, quando aplicados em painéis fotovoltaicos [17]. Para além destas aplicações, este material também pode ser usado em sensores, já que possui excelente condutividade e, para além disso, apresenta uma boa disponibilidade para a funcionalização da superfície, podendo estes sensores detetar a glucose, bases de DNA, antigénio e outras proteínas [18].

O grafeno é utilizado em diversas indústrias: alimentar, médica e química, sendo a aplicação deste em filmes de barreira, que têm como função impedir a permeação de gases e humidades, uma vez que as monocamadas de grafeno são impermeáveis a todos os gases e líquidos [19].

2.3.3 Métodos de dispersão

As folhas de grafite estão empilhadas resultado do efeito de estabilização, devido às forças de Van der Waals entre elas. No entanto, estas forças são fracas (individualmente) o que permite que as folhas deslizem umas sobre as outras, permitindo que ocorra a exfoliação em camadas individuais, desde que aplicada força suficiente. A primeira tentativa para produzir uma única folha de grafeno ocorreu em 1859 pelo cientista Brodie.

Para que ocorra a dispersão de grafite é necessário recorrer a diferentes métodos, sendo um deles expandir a distância entre as camadas por meio de oxidação e reações químicas intercalares, com o objetivo de reduzir as forças tal como a energia potencial associada às forças de Van der Waals. Todavia este método destrói o grafeno por oxidação, gerando óxido de grafeno, que é isolador. Outro método é a imersão em líquido, pois os solventes com uma tensão superficial com cerca de 40 mJ m^{-2} facilitam a dispersão de nanotubos de carbono e de grafeno [20].

Com o propósito de originar a esfoliação de forma eficaz, recorre-se muitas vezes a forças externas, como os ultrassons e os tratamentos térmicos. Relativamente aos ultrassons, este equipamento permite que forças de corte e cavitação atuem sobre o material e induzam exfoliação. Esta também é conseguida com o auxílio dos tensioativos, polímeros e moléculas orgânicas, que se ligam às camadas de grafite, prevenindo a agregação das folhas permitindo, assim, a estabilidade das suspensões [20], sendo, no entanto, necessário usar simultaneamente métodos de exfoliação mecânica. Para além dos métodos mecânicos e térmicos, existem outros métodos que são promissores, como, por exemplo, a exfoliação

eletroquímica. Na figura 2.6, é apresentado um esquema, onde estão presentes os métodos de produção de grafeno a partir da grafite [21].

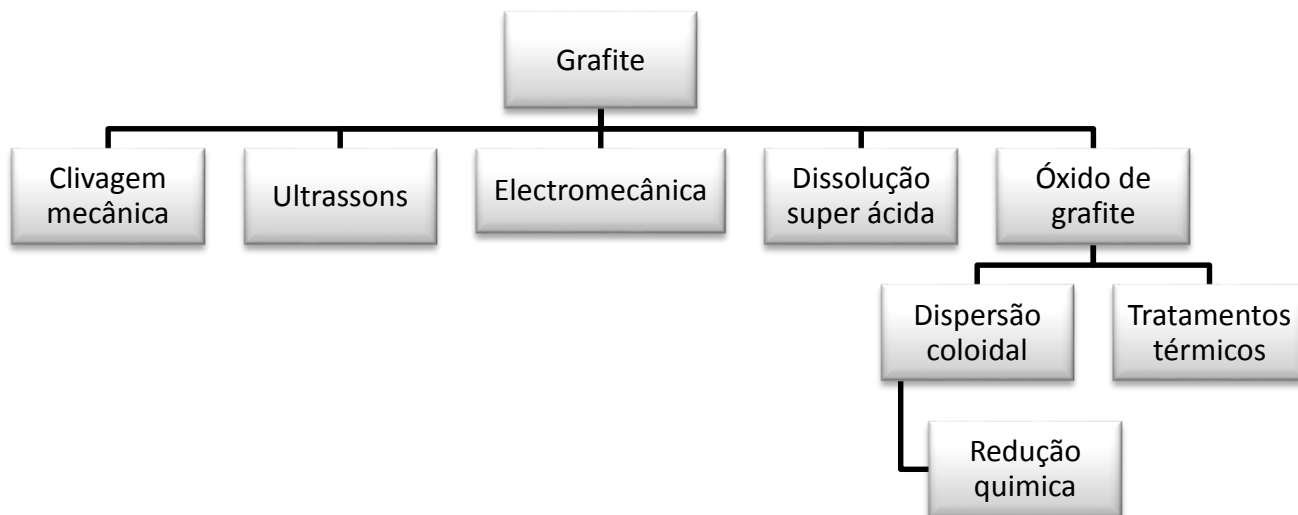


Figura 2. 6 - Métodos de exfoliação da grafite [21].

2.3.3.1 Métodos mecânicos

Para que a exfoliação ocorra de forma benéfica, a utilização de tensioativo não é suficiente, pois é necessário recorrer-se às forças mecânicas, como os ultrassons, para que promovam a dispersão dos aglomerados. Essa maior dispersão é favorável à adsorção das moléculas do tensioativo na superfície do nanotubo [4] e da grafite. Os ultrassons são considerados um processo não destrutivo e são utilizados para dispersar nanopartículas em líquidos; conseguem quebrar aglomerados de partículas, através de fenômenos de cavitação (importante na desaglomeração das folhas de grafite); dispersam e envolvem o agente tensioativo no grafeno, promovendo a sua funcionalização.

A energia ultrassônica tem de ser elevada para quebrar as forças de Van der Waals entre os aglomerados, uma vez que estes têm de ser separados. No entanto, o tempo de ultrassons influencia o tamanho dos flocos. Quando o tempo é elevado, o tamanho dos flocos é severamente reduzido podendo mesmo levar à fratura das folhas, afetando a qualidade do grafeno. [22]

2.4 Funcionalização do grafeno

Apesar de o grafeno apresentar excelentes propriedades, também apresenta problemas, pois tem baixa solubilidade em solventes orgânicos e em água, o que dificulta o aproveitamento das propriedades [23]. Assim, surge o problema de aglomeração, causada pelas interações de Van der Waals existente entre as folhas, daí que quando a aplicação do grafeno tem por fim reforçar uma matriz, tem de se considerar estas interações e dispersá-lo da melhor forma. Para minimizar este problema, pode recorrer-se à funcionalização do grafeno, não covalente ou covalente, facilitando a interação deste com a matriz.

2.4.1. Funcionalização covalente de grafite

Na funcionalização covalente ocorre alteração estrutural das folhas à superfície ou nas extremidades destas. Este tipo de funcionalização permite controlar as propriedades eletrônicas do grafeno, uma vez que envolve a alteração da estrutura eletrónica sp^2 para sp^3 , modificando as suas propriedades elétricas. Para além disso a funcionalização também possibilita transmitir ao grafeno solubilidade em água e biocompatibilidade, contudo a funcionalização covalente altera as propriedades intrínsecas, quer físicas quer químicas do grafeno [23] [16].

Na funcionalização covalente do grafeno existem dois processos principais, sendo que num há formação de ligações covalentes entre as espécies altamente reativas e as ligações $C = C$ e no outro processo, ocorre oxidação, com formação de ligações covalentes entre os átomos de carbono e o oxigénio, formando óxido de grafeno, ou GO. Este método é o mais utilizado, na medida em que os vários grupos funcionais reativos de GO, gerados por oxidação, promovem alta dispersibilidade, biocompatibilidade e possibilidade de uma maior funcionalização que tornam o GO um bom candidato para aplicações biológicas [23]. O óxido de grafite é produzido por tratamentos oxidativos de grafite, através de três métodos principais, desenvolvidos por Brodie, Hummer e Staudenmeier. GO consiste em folhas de grafeno oxidadas, em que os planos basais estão “decorados” com grupos epóxido e hidroxilo, além de grupos carbonilo e carboxilo, localizados nas bordas, ligados covalentemente. O oxigénio torna as camadas do óxido de grafeno hidrófilas, daí que pode ser exfoliado em diversos solventes, como a água, resultando em folhas individuais de GO. [24]. O aquecimento rápido de GO resulta na sua expansão e delaminação, devido à

evaporação rápida da água intercalada e evolução de gases, produzidos por pirólise térmica dos grupos funcionais que contém oxigénio. Este tratamento térmico é capaz de produzir folhas individuais de grafeno funcionalizadas, como está representado na figura 2.7.

Apesar deste material apresentar vantagens, também exibe desvantagens, na medida em que GO é eletricamente isolante, não podendo ser utilizado como um nano material condutor. Para além disso, a presença de grupos funcionais de oxigénio torna o óxido de grafite instável [25].



Figura 2. 7 - Processo de exfoliação por oxidação da grafite para originar o grafeno [6].

2.4.2. Funcionalização não covalente

A funcionalização não covalente não altera as propriedades eletrónicas do grafeno, uma vez que a estrutura da ligação sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono são mantidas, pois neste tipo de funcionalização não ocorre ligação química entre os grupos funcionais e o grafeno, apenas ocorre uma interação física com a superfície, enquanto a funcionalização covalente cria defeitos na folha de grafeno [26] [16].

A funcionalização não covalente utiliza agentes tensioativos, compostos orgânicos anfifílicos, sendo constituídos por uma componente hidrofóbica, que vai interagir com a folha de grafeno através de interações apolares e/ ou eletrónicas π - π , e pela parte hidrofílica que interage com a água (fig.2.8). A parte hidrofílica dos tensioativos pode ser classificada de acordo com a carga, ou seja, os agentes podem ser aniónicos, catiónicos, zwitteriónico (ou anfotéricos) e não iónicos. Relativamente ao tensioativo iónico, este contém um grupo carregado, negativa ou positivamente. Quanto aos não iónicos o grupo hidrofílico é neutro. Já os anfotéricos apresentam igual número de grupos carregados positiva e negativamente [27]. Para além disso, caracterizam-se por formar micelas dentro de uma gama de valores

de pH e possuem valores de concentração crítica de formação de micelas (cmc) baixa, quando comparados com os aniônicos e catiónicos.

- **Modificadores de superfície**

Ao longo dos últimos anos, têm-se vindo a realizar vários estudos para encontrar um agente tensioativo, ou um composto anfifílico, capaz de dispersar e estabilizar o grafeno em água. Estes estudos tiveram como impulsionadores os pioneiros do grupo de Coleman, que começaram com o agente tensioativo dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), obtendo resultados significativos, pois adquiriram uma distribuição de folhas de grafeno estáveis à sedimentação e à floculação [28]. Após este estudo foram realizados outros, alterando o agente e as condições de processamento. Outro estudo utilizou o agente taurodeoxicolato de sódio para dispersar grafeno, começando com grafite em pó, mas verificou-se que o grau de exfoliação obtido foi mais baixo do que o alcançado com o colato de sódio [29] [30].

Para além destes agentes tensioativos, também se investigou a dispersão de grafeno com compostos anfifílicos, tais como o 1-pireno sulfonato de sódio (PySO_3Na) [31]. Estudos seguintes utilizaram este mesmo agente e derivados deste, cada vez mais polares $\text{Py}(\text{SO}_3\text{Na})_2(\text{OH})_2$, $\text{Py}(\text{SO}_3\text{Na})_3\text{OH}$, e PS_4 , sendo que o $\text{Py}(\text{SO}_3\text{Na})_2(\text{OH})_2$ foi o mais eficaz na dispersão, devido ao maior momento dipolo que apresenta [32]. Noutros estudos testou-se a quantidade mínima necessária de agente para dispersar o grafeno, por exemplo, Parviz et al. [33] utilizaram os derivados de pireno, como o PyCH_2NH_2 (1-pireno aminometil), PyCO_2H (ácido 1-pyrenecarboxylic), PyBA (ácido 1-pyrenebutyric), PySO_3H (ácido 1-pyrenesulfonic), PySO_3Na (sal sódico do ácido 1-pyrenesulfonic), e $\text{Py}(\text{SO}_3)_4$ (sal sódico do ácido 1,3,6,8-tetra pirenotetrassulfónico), concluindo que o 1-pireno sulfonato produziu os melhores resultados, indo ao encontro dos de Schlierf [33].

Na figura 2.8, está representado a exfoliação da grafite, com auxílio do tensioativo ou modificador de superfície, com o objetivo de separar as folhas e formar grafeno em suspensão num solvente.



Figura 2. 8 - Exfoliação da grafite com auxílio de tensioativo [22].

3. Procedimento Experimental

Procedimento Experimental

3.1 Materiais

Neste estudo utilizaram-se a grafite GnP grade C, que ao longo do trabalho vai ser designada por GnP C, a grafite Nacional Brasil, que será GNB e a graphexel. Estas apresentam as seguintes propriedades:

Tabela 3. 1 - Características das grafites utilizadas.

Tipo de grafite	Densidade aparente	Diâmetro de partícula	Áreas de superfície médias
GnP grade C (Anexo I)	0,2-0,4 g/cm ³	>2 µm	750 m ² / g
Grafite Nacional Brasil (Anexo II)	_____	11 µm	_____
Graphexel	_____	5, 15 ou 25 µm	_____

Utilizou-se também a GNB-O que é grafite oxidada a partir da grafite nacional Brasil. Quanto aos agentes tensioativos foram utilizados o pireno modificado (PY) e os perilenos modificados (PBI 1 e PBI 2), sintetizados em laboratório. Relativamente ao polímero, este foi o poliuretano comercial, PU ICO-THANE 10 (I –coats N.V), em dispersão aquosa de 1 componente (1K) (**Anexo III**). Na tabela abaixo estão representadas as propriedades desta dispersão:

Tabela 3. 2 - Propriedades da PUD.

	Densidade g/cm ³	pH	Viscosidade MPa
PU ICO-THANE 10	1,0-1,1	6-7	50-500

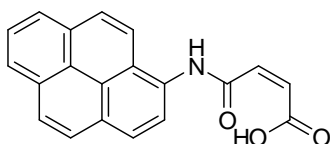


Figura 3. 1 - Molécula de Pireno modificado.

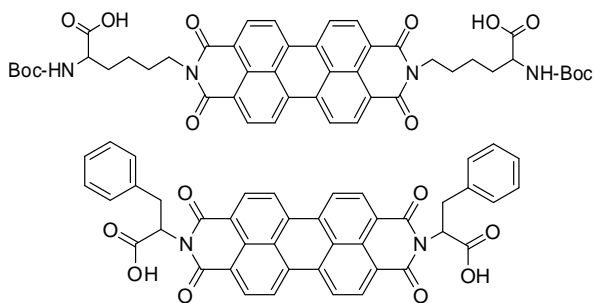


Figura 3. 2 - Moléculas de Perilenos com dois tipos de modificação química.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Caracterização da dispersão Aquosa de Poliuretano

A dispersão aquosa de poliuretano pode ser avaliada relativamente ao teor de sólidos, com o objetivo de se encontrar o tempo de secagem do revestimento. Este tempo é determinado pela perda de massa da PUD com a formação do revestimento, daí que é possível saber qual a quantidade de polímero presente neste.

Assim, para determinar a percentagem de sólidos foram preparadas quatro amostras da PUD e medidas as suas massas iniciais. De seguida, as amostras foram colocadas na estufa, a 70°C, de modo a evaporar a água. Durante o período de permanência na estufa, as massas foram medidas até estabilizarem.

3.2.2 Mecanismos de produção do revestimento

Neste estudo foram utilizados dois mecanismos de produção de revestimentos. Relativamente ao primeiro mecanismo, este consistiu em depositar uma porção de PUD nas caixas de Petri (fig.3.3), tendo-se formado o revestimento, devido à evaporação da água à temperatura ambiente, durante 48 horas. Ao longo deste estudo, esta técnica vai ser denominada por técnica manual.



Figura 3. 3 - Caixa de Petri com a PUD.



Figura 3. 4 - Sistema automático de produção de filmes.

O segundo mecanismo de produção de revestimentos é composto por duas etapas: i) seleção do substrato para depositar a porção de PUD; ii) verificar a adesão do revestimento ao substrato. Para a escolha do substrato foram utilizadas placas de vidro, tiras de fita-cola, que delimitavam o espaço do revestimento, ou seja, a espessura e a

Procedimento Experimental

largura, e diferentes substratos que revestiam o vidro. Foram testadas folhas de acetato, de polietileno e placas de poliestireno (fig.3.5).

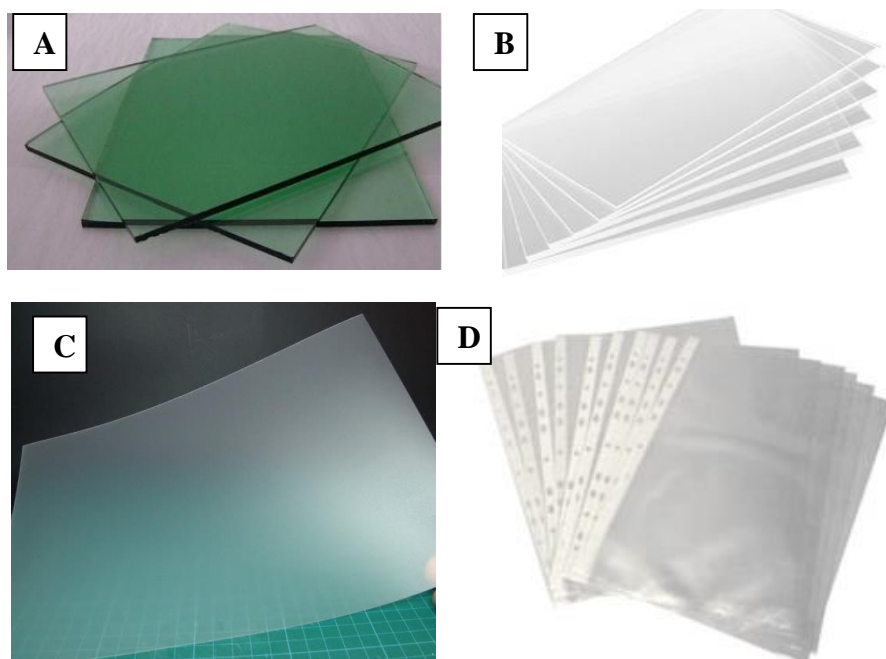


Figura 3. 5 - Materiais utilizados como substrato, vidro (A), Placas de poliestireno (B), folhas de acetato (C) e polietileno (D).

Após a verificação do melhor substrato, prosseguiu-se para a segunda etapa, que consistiu em utilizar esse substrato num equipamento automático (fig.3.4) para a produção de revestimentos, utilizando o Automatic Film Applicator da BYK e o aplicador Wire-wound rod 2428 da BYK. Neste estudo, a técnica vai ser chamada de técnica automática.

3.2.3 Estudo da dispersão de grafite com tensioativo

Neste estudo foram utilizadas três tipos de grafites, com diferentes granulometrias, a GnP C, a GNB e a graphexel, com o objetivo de se analisar a forma como exfoliam e as diferentes condições de exfoliação. Com o objetivo de se estudar as condições ótimas para dispersar os três tamanhos de grafite, em solução aquosa com o tensioativo, estudaram-se os seguintes parâmetros:

- ✓ Tempo de dispersão;
- ✓ Tipo de tensioativo
- ✓ Concentração de grafite.
- ✓ Concentração de derivado do pireno;

Procedimento Experimental

Inicialmente, utilizou-se uma concentração de 0,3 mg/ml de cada tipo de grafite com o tensioativo à base de PY, ajustando o pH a 11.

Relativamente ao tempo de dispersão, foram preparadas quinze dispersões aquosas de grafite, cinco para cada tipo, GnP C/PY, Graphexel/PY e GNB/ PY. Assim, foi medido 10 ml e pesado 3mg de cada grafite, sendo que a concentração de PY era de 5×10^{-5} mg/ml, como se verifica pela tabela 3.3. Estas 15 dispersões foram submetidas a cinco tempos de ultrassons (fig.3.6), 15, 30, 45, 60 e 120 minutos.



Potência utilizada: 9 W

Tempo de mistura: 15, 30, 45, 60 e 120 min

Figura 3. 6 - Sonda de Ultrassons.

Quanto ao tipo de tensioativo, foram utilizados, neste estudo, três tipos para dispersar a grafite: o PY, PBI 1 e PBI 2. O efeito do PY foi testado no primeiro parâmetro, quando se testou o melhor tempo para dispersar. Enquanto que para se testar o efeito do PBI 1, a pH de 11, foram preparadas seis suspensões aquosas, isto é, duas para cada tipo de grafite e para os dois tempos de ultrassons escolhidos foram dois, 30 e 60 minutos para cada tipo. Este procedimento foi repetido para o PBI 2 também a pH de 11.

Para avaliar se a dispersão de grafite é maior para concentrações maiores, a concentração desta foi aumentada de 0.3mg/ml para 0.6mg/ml. Assim, foram preparadas duas soluções para a GNB/PY, duas para a graphexel/PY com concentração de 0.6 mg/ml para dois tempos de ultrassons, 2 horas e 4 horas. Repetiu-se o mesmo procedimento, para os dois tipos de perilenos, mas só para 4 horas de ultrassons. Para além de se testar as duas concentrações anteriores de grafite, aumentou-se para a concentração de 1.1 mg/ml, daí que se prepararam 3 soluções, uma para a GnP C para o tempo de 2 horas, outra para a GNB em que o tempo foi de 4 horas, e por último, para a graphexel, também de 4 horas de ultrassons.

Procedimento Experimental

A concentração de PY, também é um parâmetro que influencia a dispersão da grafite, daí que foram preparadas soluções para a concentração de 5×10^{-5} mg/ml de PY e para 1×10^{-4} mg/ml.

Após ultrassons, as diferentes dispersões aquosas de grafite/PY foram submetidas à centrifugação a 3500 rpm durante 60 minutos, uma vez que este equipamento permite que ocorra a deposição dos aglomerados presentes na solução. Para o cálculo da concentração final da dispersão de GnP C/PY recorreu-se à diluição da solução, ou seja, foi retirada 1 ml da solução com o auxílio de uma pipeta automática e diluída num fator de 1:25. Para o caso da solução da GNB/PY e da graphexel/PY, não foi necessário fazer a diluição. Após isto, as dispersões foram analisadas por espectroscopia de UV-visível.

Pela espectroscopia de UV-visível retirou-se a concentração de grafeno presente em solução para aplicação da Lei de Lambert-Beer e determinação da concentração de grafeno.

Na tabela a seguir estão representadas as condições utilizadas para dispersar os três tipos de grafite, uma vez que quer o tempo de ultrassons, quer a concentração de grafite e de tensioativo influenciam a dispersão.

Procedimento Experimental

Tabela 3. 3 - Condições estudadas para a dispersão da grafite.

Tipo de grafite	Tempo de ultrassons (min)	Concentração de Grafite inicial (mg/ml)	Tensioativo		
			Tipo	Concentração (mg/ml)	
GnP C	15	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
	30	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
			PBI 1	5×10^{-5}	
			PBI 2		
	45	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
	60	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
			PBI 1	5×10^{-5}	
			PBI 2		
	120	0,3	PY	5×10^{-5}	
		0,6 ; 1,1		1×10^{-4}	
GNB	15	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
	30	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
			PBI 1	5×10^{-5}	
			PBI 2		
	45	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
	60	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
			PBI 1	5×10^{-5}	
			PBI 2		
	120	0,3	PY	5×10^{-5}	
		0,6		5×10^{-5}	1×10^{-4}
		1,1		1×10^{-4}	
	240	0,3; 0,6; 1,1	PY	1×10^{-4}	
			PBI 1	5×10^{-5}	
			PBI 2		
Graphexel	15 ; 30 ; 45 ; 60	0,3	PY	5×10^{-5}	1×10^{-4}
	120	0,3; 0,6	PY	5×10^{-5}	
	240	0,3; 0,6	PY	5×10^{-5}	
		0,6 ; 1,1		1×10^{-4}	
			PBI 1	5×10^{-5}	
			PBI 2		

Procedimento Experimental

3.2.4 Processamento dos revestimentos de PU com grafite

Para se produzir os revestimentos compósitos foi necessário proceder às seguintes etapas:

- Dispersar as diferentes grafites em solução aquosa de PY e perilenos com o auxílio de uma sonda de ultrassons;
- Submeter à centrifugação as dispersões a 3 500 rpm durante 60 minutos;
- Caracterizar as dispersões através do UV-visível, MO e espectroscopia de Raman.
- Evaporar parcialmente a água presente na dispersão sobre uma placa de aquecimento à temperatura de 100°C;
- Misturar a dispersão aquosa de PU e a grafite a ser estudada com sonda de ultrassons.

As concentrações de grafite em massa exfoliada incorporada no PU foram: 0.05%, 0.1% e 0.2%. Após ocorrer a mistura da grafite com 1,5g de PUD foram produzidos os revestimentos pelos processos apresentados na figura 4.3 e 4.4. Os revestimentos compósitos com GNB-O só foram produzidos pelo processo manual.

3.3 Técnicas de caracterização Utilizadas

❖ Espectroscopia de uv-visível

A espectroscopia de UV-visível utiliza radiação eletromagnética cujo comprimento de onda varia entre 200 a 780 nm, em que a região ultravioleta do espectro corresponde à faixa de 200 a 400 nm e a visível entre 400 e 800 nm. Esta técnica é utilizada para obter o espectro de absorção de compostos inorgânicos e orgânicos e permite retirar informações qualitativas e dados quantitativos numa zona ampla de concentrações de soluções, daí que esta técnica seja importante, na medida em que permite determinar espécies moleculares em solução, como por exemplo, nanotubos de carbono ou grafite [5].

Na espectroscopia de uv-visível faz-se incidir um feixe de luz que atravessa a amostra, quando a molécula do composto ativo, presente na amostra, absorve a energia quantificada, esta sofre transições eletrónicas que modificam a estrutura eletrónica da

Procedimento Experimental

molécula, envolvendo transições eletrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, assim como $n \rightarrow \pi^*$, gerando um espectro eletrónico de absorção característico da amostra.

A quantificação da concentração da amostra baseia-se na lei de Lambert-Beer, que é definida como:

$$A = \alpha cl \quad (2)$$

Sendo que c corresponde à concentração mássica ou molar da concentração da solução, A é a absorvância da solução (medida por espectroscopia), que é diretamente proporcional ao caminho percorrido pelo feixe de luz, l (largura da célula que contém a amostra, em cm), e α é uma constante para cada material, a absortividade mássica (se usar concentração mássica), ou absortividade molar (se usar concentração molar).

Condições experimentais

Para analisar as dispersões de grafite foi utilizado o espectrofómetro UV-240 1 PC, da Shimadzu. Recorreu-se a células de quartzo de secção transversal quadrada, de 1 cm de percurso ótico, sendo a análise realizada entre 800 e 200 nm.

Inicialmente foi realizada uma linha de base com água, e de seguida foi colocada na célula a dispersão a caracterizar.

Para calcular a concentração das suspensões aquosas de grafeno, utilizou-se o valor da absorvância a 660 nm, uma vez que é o valor utilizado na bibliografia [34]. O coeficiente de absorção para estas suspensões foi $2460 \text{ L.g}^{-1}.\text{m}^{-1}$ enquanto que para a suspensão de grafite oxidada este coeficiente é igual a $3592 \text{ L.g}^{-1}.\text{m}^{-1}$ [35].

❖ **Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que mede a variação da massa da amostra com a temperatura e/ ou tempo a que se encontra a determinada temperatura. Esta técnica permite conhecer a faixa de temperaturas em que a amostra é estável termicamente, a temperatura a que ocorre a decomposição e as reações de desidratação, oxidação, combustão, por exemplo. Permite ainda medir a variação de massa resultante de uma transformação química ou física devido à oxidação ou à perda de compostos voláteis. A derivada da curva termogravimétrica (DTG), ou seja, a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt), sendo registrada em função da temperatura ou do tempo, ou seja, a DTG é a primeira derivada da TGA e permite

Procedimento Experimental

determinar com precisão a temperatura a que se observa a velocidade máxima de cada transformação térmica sofrida pelo material, por medição do valor máximo dos pontos de inflexão.

Esta técnica é útil, uma vez que permite avaliar a estabilidade térmica dos polímeros e os seus nanocompósitos, na medida em que num intervalo de temperaturas caso o material seja termicamente estável não ocorrerá variação da massa. Quando o material inicia a decomposição, observa-se um ou mais passos de perda de massa [5].

Condições experimentais

Através desta técnica foram analisadas as amostras dos compósitos PU/PY/grafite. As amostras foram analisadas a partir da temperatura de 40°C até 800 °C, a uma velocidade de 10 °C/min em atmosfera de azoto, usando uma balança termogravimétrica Q500 da TA Instruments.

❖ Resistividade Elétrica

A resistência elétrica de um material é expressa pela resistividade elétrica, grandeza física, que é expressa por ρ e calculada através da seguinte forma:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad \Omega \cdot m \quad (3)$$

A resistividade define-se como o obstáculo dos portadores de carga, submetidos à ação do campo elétrico, quando atravessam de um ponto a outro, sendo uma propriedade intrínseca do material, daí que é independente das dimensões e do tipo de material do qual este é formado sendo uma propriedade elétrica.

Através da resistividade é possível verificar se o material é condutor, uma vez que a condutividade é o inverso da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (S/m) \quad (4)$$

Para se medir a resistividade de um filme polimérico pode recorrer-se a dois processos, o superficial e em volume [36]. O primeiro processo consiste em depositar dois elétrodos paralelamente e de formato retangular, para além disso, têm de estar

Procedimento Experimental

separados 1 mm um do outro, como se pode observar na figura 4.7, para se calcular a resistividade elétrica superficial, utiliza-se a seguinte equação:

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{l}{w} \quad (5)$$

Em que $t \cdot w$ diz respeito à área. Em relação ao segundo processo, para se determinar a resistividade volumétrica, os elétrodos são depositados na face e outro no verso da amostra, figura 3.8 [36].

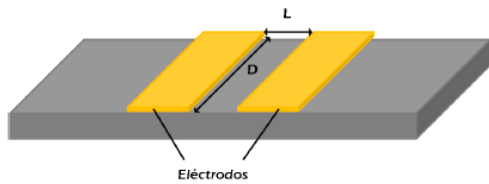


Figura 3. 8 - Medição da resistividade pelo processo superficial (42).

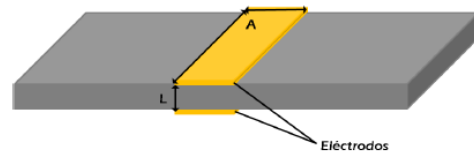


Figura 3. 7 - Medição da resistividade pelo processo em volume (42).

Condições experimentais

Os ensaios foram realizados à superfície do filme, sendo necessário depositar elétrodos com o objetivo de formar um condensador de placas paralelas e assim obter um elétron com uma área fixa. Estes elétrodos foram conseguidos com um molde de acetato com as dimensões dos elétrodos e uma distância entre eles de 1 mm e pintados com a laca de prata. Estes ensaios foram realizados com o equipamento Keithley Instruments Inc., modelo 6487, 1206389, A06 com uma voltagem entre 10V e -10V.

❖ Ensaio de tração

Os nanocompósitos têm diversas aplicações e, normalmente, exigem alta resistência mecânica. As propriedades mecânicas de um material nanocompósito são influenciadas pelo desempenho do reforço que é caracterizado pelo módulo de Young, pela resistência à tração, deformação e tensão de rotura. No entanto, o tamanho da grafite também, influencia as propriedades mecânicas dos compósitos. Assim, os seguintes gráficos ilustram o comportamento dos revestimentos, quer dos nanocompósitos quer do polímero.

Este ensaio consiste em aplicar uma força uniaxial numa amostra (provete) até à sua rotura, a uma velocidade constante. Deste ensaio resulta uma curva que mostra o

Procedimento Experimental

comportamento do material quando lhe é aplicado uma força. Inicialmente mede-se a área da secção transversal da amostra (A), uma vez que o valor da tensão (σ) é calculado dividindo a força (F) pela área (equação). As unidades da tensão são N/m^2 que é igual ao Pa.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6)$$

De seguida, verifica-se que a relação entre a força aplicada e o alongamento dos provetes é linear, daí que nesta região é aplicada a Lei de Hooke, isto é, a razão entre a tensão e a deformação sofrida pelo material é constante. Por sua vez, a tensão é uma força por unidade de área que é aplicada sobre um material. A equação da Lei de Hooke é dada por:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (7)$$

Em que E representa o módulo de elasticidade ou de Young e, normalmente, as unidades utilizadas são o Pa (Pascal) ou $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ou MPa ou então $\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$. Quando o ensaio continua, é atingindo o ponto designado por limite de elasticidade, após passar por este ponto o provete vai ter um comportamento plástico, ou seja, não volta ao seu estado inicial. Para além de se calcular o módulo de elasticidade, também é possível encontrar o alongamento do provete que sofre durante o ensaio de tração. Este alongamento é definido como:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (8)$$

Sendo que o l corresponde ao comprimento do provete instantâneo e l_0 é o comprimento final.

Através das curvas também é possível retirar os valores da tensão de cedência e tensão de rotura e verificar se o material tem um comportamento frágil ou dúctil. A tensão de cedência corresponde à tensão à qual o material se deforma plasticamente.

Condições experimentais

Nos ensaios de tração o equipamento utilizado foi a máquina de ensaios *Universal Instron 4505* e a velocidade do ensaio foi de 30 mm/min. Os provetes

Procedimento Experimental

retangulares com as dimensões de 5 cm de comprimento, 0,5cm de largura e aproximadamente 0,06 mm de espessura foram cortados com um x-ato e com o auxílio de uma régua, e, posteriormente, colocados em molduras de papel, figura 3.9, em que as extremidades eram coladas na moldura. Quando estas eram colocadas nas amarradas do equipamento, as laterais da moldura foram cortadas de forma a aplicar a deformação apenas sobre o filme a ensaiar.

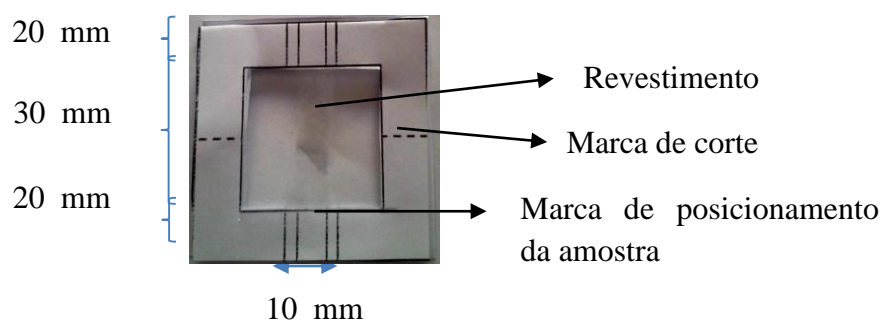


Figura 3. 9 - Moldura de papel com o filme para tração.

❖ Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica que se baseia na dispersão não elástica de luz monocromática a partir de um laser, ou seja, os fótons provenientes da luz do laser incidem na amostra ocorrendo a absorção por parte desta, sendo posteriormente reemitida pela amostra. O efeito Raman ocorre quando a frequência reemitida pelos fótons é inferior ou superior quando comparando com a frequência monocromática original. Estas variações permitem obter informações sobre o espectro vibracional das moléculas, que está relacionado com a sua estrutura, sendo altamente sensível a pequenas alterações estruturais dos materiais em estudo. [37]. Quando o feixe do laser incide na amostra é induzido um momento dipolar que vai ser responsável pela deformação das moléculas, sendo o efeito de Raman caracterizado pelas deformações moleculares no campo elétrico (E) [38].

Através da espectroscopia de Raman pode observar-se a resposta à dispersão da radiação do laser usado. Os materiais grafíticos são muito sensíveis a este tipo de interação, sendo possível medir sinal mesmo para uma única folha de grafeno. Estes materiais de carbono grafítico apresentam tipicamente dois picos intensos, que são característicos, designados por banda G e D, sendo que a banda G aparece próximo dos

Procedimento Experimental

1585 cm^{-1} e a banda D dos 1350 cm^{-1} . Esta última está associada à presença de defeitos na estrutura de grafite.

Para além destas bandas, observa-se a banda G' , que surge entre os 2500 e 2800 cm^{-1} . Esta é importante, uma vez que está relacionada com o número de camadas de grafeno no material analisado. Assim, uma camada de grafeno exibe um único pico na banda G' e apresenta grande intensidade, superior à da banda G. A presença de duas camadas sobrepostas de grafeno traduz-se numa banda G' com quatro picos, e a intensidade da banda G' é fortemente reduzida; para 3 camadas de grafeno a banda G' exibe seis picos. Na figura 3.10 estão representados os picos característicos do espectro de Raman para diferentes materiais grafíticos (grafeno, grafeno com estrutura danificada, nanotubos de carbono e carbono amorfo) [37].

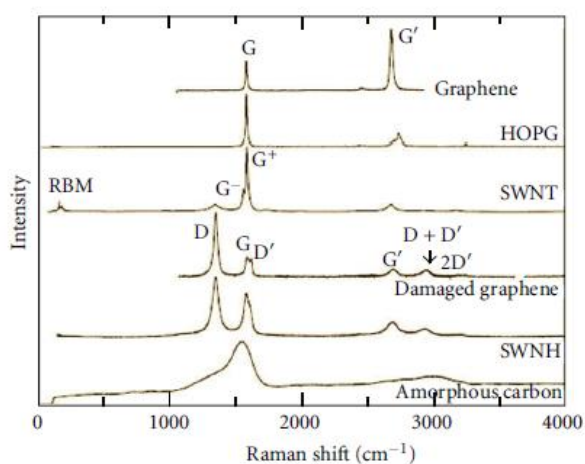


Figura 3. 10 - Bandas presentes no espectro de Raman [37].

Condições experimentais

Os ensaios de Raman foram realizados num microscópio de Raman, equipamento *Labram Hr evolution* da Horiba Scientific. Os espectros foram obtidos com o laser de 532 nm e com objetiva de 100 \times . Estudaram-se as lamelas revestidas com a dispersão de PU com grafite, para a maior percentagem, isto é, 0.2% dos três tipos de grafite, e para além destas, também se estudou só para o PU e para o pireno. No entanto, também se analisaram grafites originais, antes de serem dispersas em solução aquosa, sendo neste trabalho designadas por grafites em pó.

Procedimento Experimental

❖ Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

O microscópio eletrónico de varrimento ou do inglês Scanning Electron Microscope (SEM) consiste num feixe de eletrões focado de alta energia que interage com a amostra permitindo conceder informações acerca da morfologia externa, da estrutura cristalina e da composição química. Neste equipamento seleciona-se uma área da superfície da amostra e gera-se uma imagem 2D ocorrendo o varrimento desta secção selecionada. O SEM apresenta uma ampliação que varia entre 20× a 30.000× e com uma resolução entre 50 a 100 nm.

O princípio deste equipamento consiste em focar na superfície da amostra um feixe de eletrões com energia cinética que é dissipada na forma de sinais que são produzidos devido às interações eletrão-amostra. Destas interações resulta a emissão de vários tipos de radiação e eletrões, como os eletrões secundários (ES) que são usados na formulação da imagem, como, também, os retrodifundidos (ER) que vão ter como função a distinção, na amostra, de regiões de átomos leves e pesados.

Esta técnica é importante, na medida em que permite avaliar a microestrutura dos nanocompósitos poliméricos bem como a interface da grafite com a matriz.

Condições experimentais

Os revestimentos foram mergulhados em azoto líquido com o objetivo de os partir, uma vez que a zona de corte é que é a analisada. Depois foram colados em fita adesiva que estão nos pinos do suporte que vai ser inserido no equipamento. Os revestimentos escolhidos foram os obtidos pelas duas técnicas, quer a do laboratório quer pelo sistema Automatic Film e com a percentagem de grafite de 0.1%.

❖ Microscopia ótica (MO)

O microscópio é um equipamento que tem como função projetar uma imagem até várias vezes maior que o objeto a ser analisado, daí que seja possível verificar o estado da amostra, como por exemplo, o grau de aglomeração e a distribuição destes na matriz polimérica.

Procedimento Experimental

Condições experimentais

A microscopia ótica foi realizada no microscópio ótico de transmissão Olympus, numa máquina digital da Leica e software Leica Application Suite. A objetiva utilizada para observar os filmes foi de 40x, com uma ocular de 1,67. A microscopia é fundamental para observar se existem aglomerados na dispersão e a distribuição dos mesmos, daí que as lamelas foram revestidas com uma gota de cada solução compósita que se utilizou para a produção dos filmes e posterior formação do revestimento por evaporação da água à temperatura ambiente.

4. Resultados e Discussão

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da dispersão aquosa de poliuretano

Na tabela 4.1 são apresentados os dados e resultados obtidos na determinação do teor de sólidos da solução aquosa de PU. Apresenta-se a massa da amostra de dispersão aquosa de poliuretano, a massa de PU obtida por secagem e respetiva percentagem mássica, para os 4 ensaios realizados.

Tabela 4. 1 - Massas das amostras da PUD e as percentagens de PU presentes.

Massa $\pm 0,0001$ (g)

Amostra de PUD	PUD	Água	PU	Teor de sólidos (%) PU
1	1,3105	0,8653	0,4452	33,9
2	1,3207	0,9232	0,3975	30,0
3	1,3139	0,8695	0,4444	33,8
4	1,3048	0,8570	0,4478	34,3

O elevado tempo de evaporação para formar os revestimentos, é comprovado pela quantidade de água presente na dispersão aquosa de poliuretano, como se verifica pela observação da tabela 4.1. A espessura destes está relacionada com a percentagem de sólidos, daí que os filmes vão exibir uma espessura inferior à inicial da PUD, pois a percentagem de poliuretano é baixa, uma vez que correspondem a cerca de 33% da massa de solução. Esta percentagem está muito próxima da gama de percentagem de sólidos, 35%-40% sendo usada em PUDs para revestimentos [3]. Relativamente ao pH da dispersão aquosa de poliuretano estudada está entre 6-7. O pH depende do teor de aminas presentes na PUD que refletem a eficiência da extensão da cadeia.

4.2. Caracterização do revestimento de Poliuretano

4.2.1. Processamento do revestimento

Após se testar a produção de revestimentos de poliuretano em diferentes substratos, verificou-se que o vidro, o acetato e o polietileno não são substratos eficientes, uma vez que a adesão é grande e é difícil remover os filmes do substrato. Então recorreu-se às placas de poliestireno, verificando-se que os filmes eram removidos facilmente tendo um efeito semelhante às caixas de Petri, pois eram do mesmo material. Devido ao facto dos filmes serem removidos facilmente e com boa textura foi o substrato selecionado. (fig. 4.1)

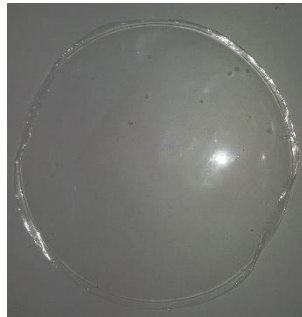


Figura 4. 1 - Filme de PU produzido na caixa de Petri.

4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva de TGA do filme de poliuretano e a sua derivada encontram-se representadas na figura 4.2.

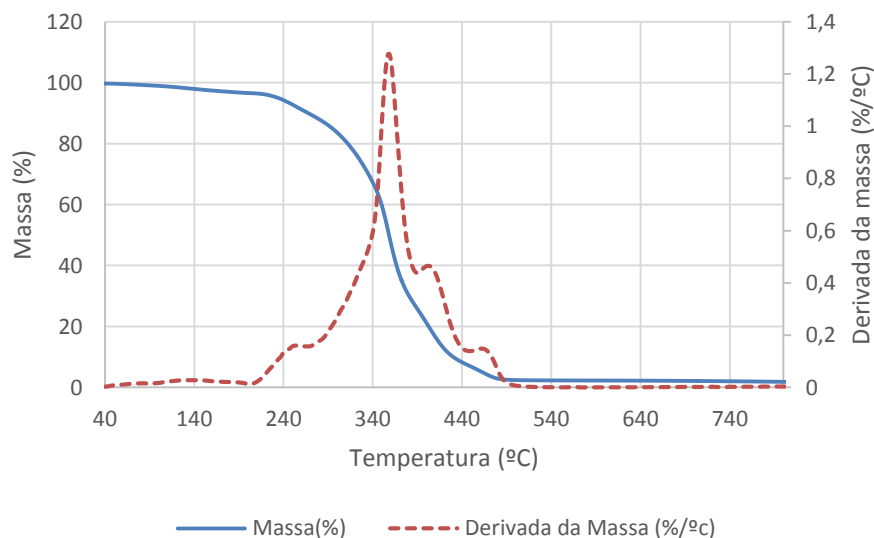


Figura 4. 2 - Curva de TGA obtida para o filme de PU e respetiva derivada.

Resultados e Discussão

Verifica-se que ocorre a primeira perda de massa, aproximadamente de 1%, abaixo de 140°C que diz respeito à água residual presente no filme. No entanto, as reações correspondentes à decomposição térmica do PU surgem a uma temperatura mais elevada, apresentando o primeiro passo de degradação com uma perda de massa de aproximadamente 8%, com velocidade máxima de degradação (temperatura do pico da primeira derivada) a 250°C. A maior perda de massa ocorre acima de 290 °C, com temperatura de pico de 361°C, com 53% de perda de massa. Apresenta ainda mais dois processos de decomposição, um com perda de massa cerca de 25% à temperatura de pico de 410°C, e outro com perda de cerca de 13% e temperatura de pico de 473°C.

4.2.3 Ensaio de tração

A figura 4.3 representa a curva de tensão-deformação do filme de poliuretano com um comportamento típico.

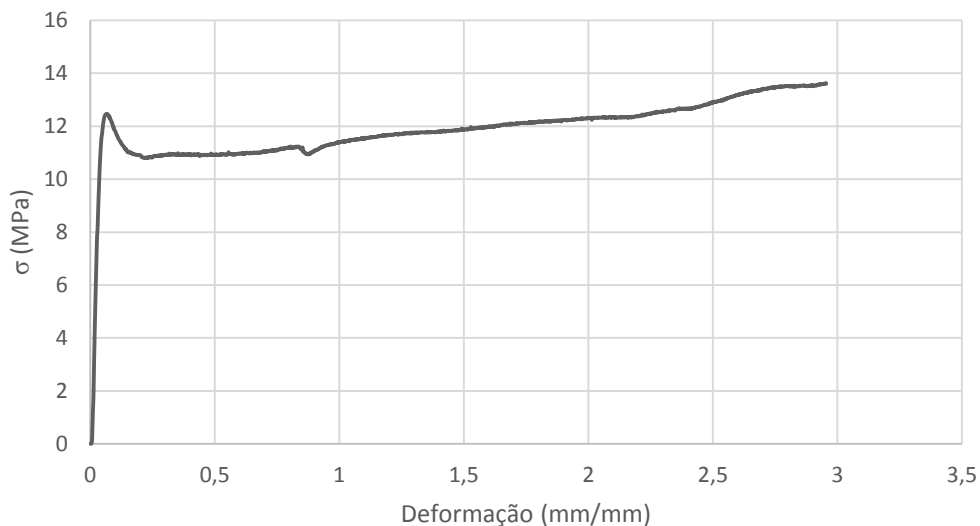


Figura 4. 3 - Curva de tensão-deformação típica para o filme de PU.

Na tabela 4.2 estão representados os valores correspondentes às principais características de tração do filme de PU. Estes valores representam a média de 10 ensaios e são obtidos a partir da curva tensão-deformação.

Resultados e Discussão

Tabela 4. 2 - Propriedades mecânicas obtidas para o filme de PU.

Módulo de Young (MPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (mm/mm)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de Rotura (mm/mm)
332 ± 40	12±1	0,07±0,008	15±2	3 ±0,5

Verifica-se que o módulo de Young é relativamente elevado enquanto que a deformação de cedência é baixa o que demonstra que este filme apresenta uma baixa elasticidade, isto é, tem uma reduzida capacidade de deformação não permanente deduzindo assim que o comportamento do filme de PU é dúctil. Em relação à deformação de rotura verifica-se que este apresenta um grande alongamento, podendo variar em função da composição. Quanto à tensão de cedência não apresenta um valor elevado.

4.3 Efeito do tempo de ultrassons na dispersão de grafite

Como já foi referido, anteriormente, o tempo de ultrassons tem influência na desaglomeração e dispersão da grafite, uma vez que a energia fornecida por este equipamento pode conseguir superar parcialmente as energias de interação de Van der Waals. Na figura 4.4, 4.5 e 4.6 estão representadas as cinco dispersões de grafite em solução de tensioativo para os diferentes tempos.

- **GnP C**

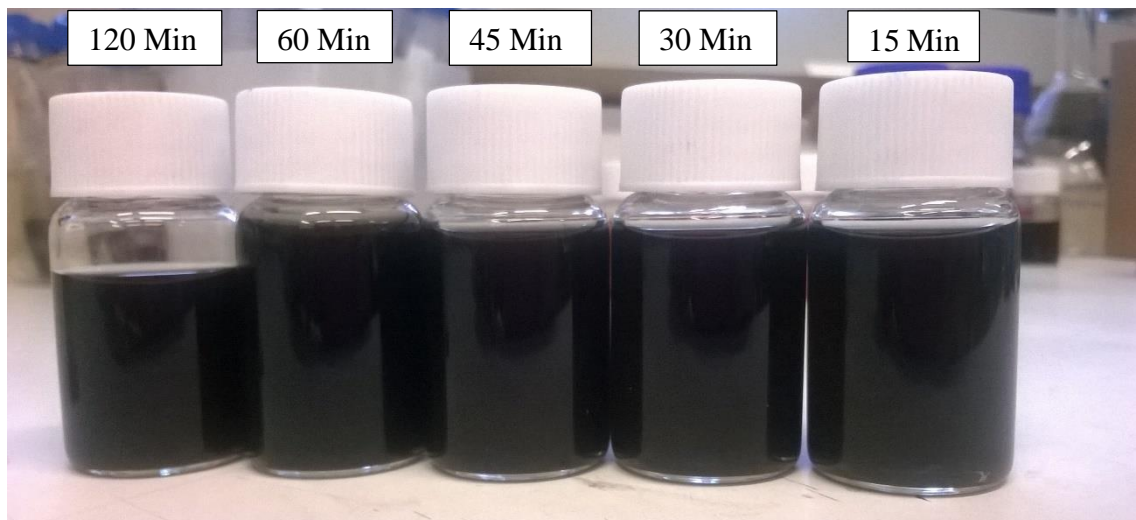


Figura 4. 4 - Dispersão de 3 mg de GnP C em PY para diferentes tempos de ultrassons.

Resultados e Discussão

- **GNB**

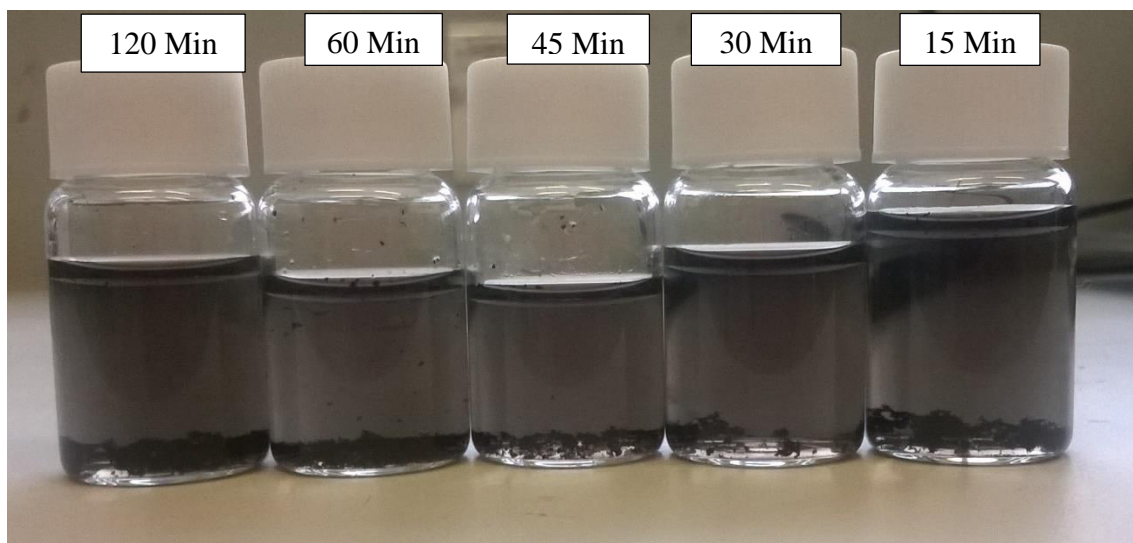


Figura 4. 5 - Dispersão de 3mg de GNB em PY para diferentes tempos de ultrassons.

- **Graphexel**

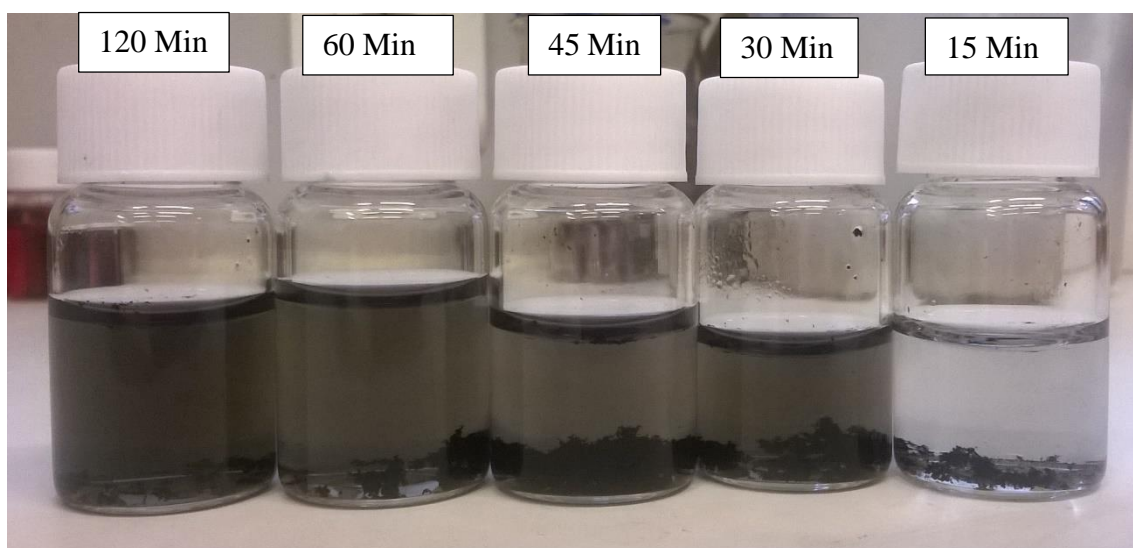


Figura 4. 6 - Dispersão de 3mg de Graphexel em PY para diferentes tempos de ultrassons.

Após a dispersão, as suspensões foram submetidas à centrifugação e, posteriormente, foram caracterizadas por espectroscopia de uv-visível, na medida em que permite avaliar o grau de dispersão da grafite em solução aquosa de PY. Através desta técnica é possível determinar uma relação entre a quantidade de grafite dispersa com a intensidade de absorção, isto é, quanto maior o valor da absorção, maior será a quantidade de grafite exfoliada na solução.

Resultados e Discussão

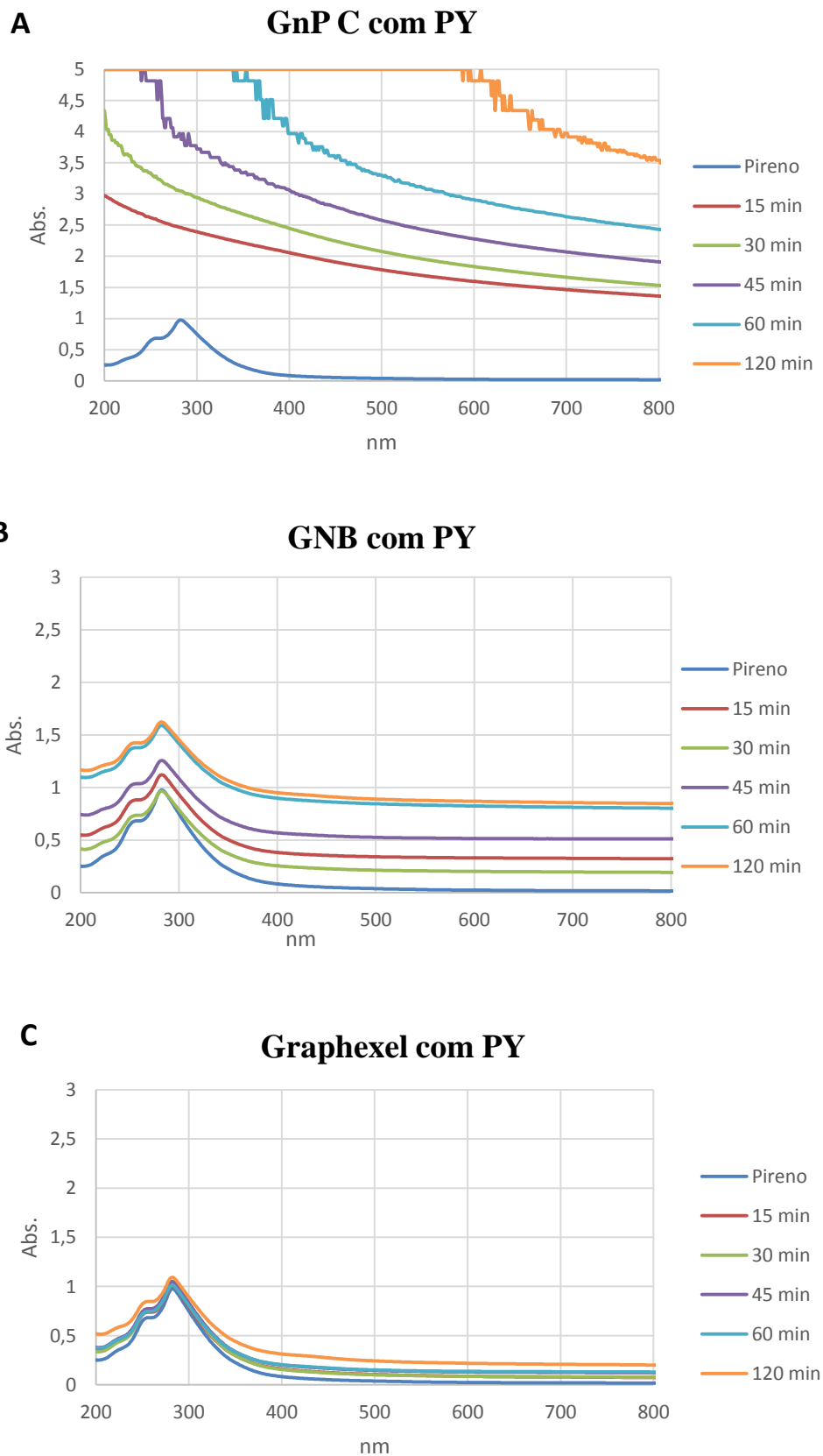


Figura 4. 7 - Espectros de uv-visível obtidos para a dispersão dos três tamanhos de grafite diferentes, GnP C, GNB e graphexel, A, B e C, respectivamente, em solução aquosa de pireno com concentração de 0.3mg/ml.

Resultados e Discussão

Relativamente à GnP C verifica-se que quanto maior o tempo de ultrassons, maior é a absorvância. Para os diferentes tempos, a absorvância a 660 nm corresponde a 1,70 para 15 minutos de ultrassons, e para os tempos, 30, 45, 60 e 120 minutos o sinal satura, não sendo possível medir absorvância para esta concentração de GnP C. Pela observação da figura 4.4, nota-se que há uma boa dispersão, uma vez que as suspensões apresentam tonalidade escura.

Pela observação da figura 4.7.B, verifica-se que na dispersão estão apresentados os três picos do PY e quando são adicionadas as grafites estes picos permanecem, mas a absorvância global aumenta (desde o patamar anterior ao início da absorção do pireno, abaixo de 400 nm). Para além disso, verifica-se que também é para os tempos maiores que a absorvância é maior, pois para 15 e 30 minutos os valores estão próximos. A figura 4.5 comprova que há pouca dispersão, uma vez que se observam aglomerados no fundo do frasco. No entanto, a coloração da solução mostra que há a formação de uma suspensão de grafeno.

Em relação à grafite de maior tamanho, graphexel, verifica-se que ocorre menor dispersão, na medida em que as curvas para os diferentes tempos estão próximas da curva de pireno. No entanto, pela observação da figura 4.6, observa-se que para o tempo de 15 minutos a dispersão é muito baixa, e para além disso, há muitos aglomerados no fundo e a tonalidade é mais clara. O tempo para o qual ocorre uma melhor dispersão é para 120 minutos.

Como se averigua que para a solução de GNB/PY e grafexel/PY ocorre pouca dispersão, então testou-se para estas duas grafites tempos de ultrassons de 4 horas para a mesma concentração de grafite/PY, isto é, 0.3 mg/ml.

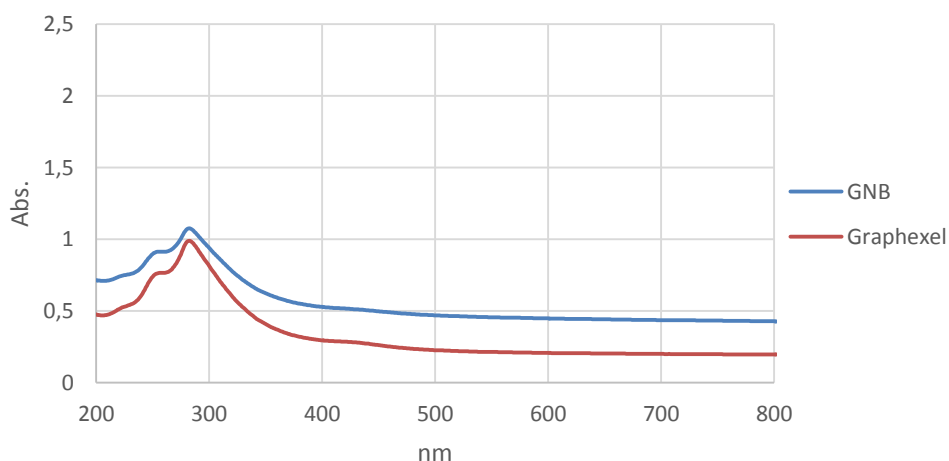


Figura 4. 8 - Espectros de uv-vísivel obtidos para a dispersão da GNB e graphexel para tempo de 4 horas de ultrassons.

Resultados e Discussão

Pela observação da figura 4.8, verificou-se que para os dois tipos de grafites considerando o comprimento de 660 nm, a dispersão é maior para a solução de GNB/PY, do que para a solução de graphexel/PY, para o mesmo tempo de dispersão, quatro horas.

4.4 Efeito da concentração de grafite na dispersão em solução de PY

Uma vez, que a grafite GnP C apresenta uma boa dispersão para uma quantidade de 3 mg, ao contrário da GNB e graphexel, então aumentou-se a quantidade destas para 6 mg. No entanto, os tempos de ultrassons escolhidos para dispersar a GNB e grafexel com PY foram de 2 e 4 horas, na medida em que para a quantidade de 3 mg ocorreu melhor dispersão para estes tempos.

Na figura 4.9 estão representados os espectros das soluções da GNB/PY para os dois tempos de ultrassons, da solução de graphexel/PY e o espectro para a o PY.

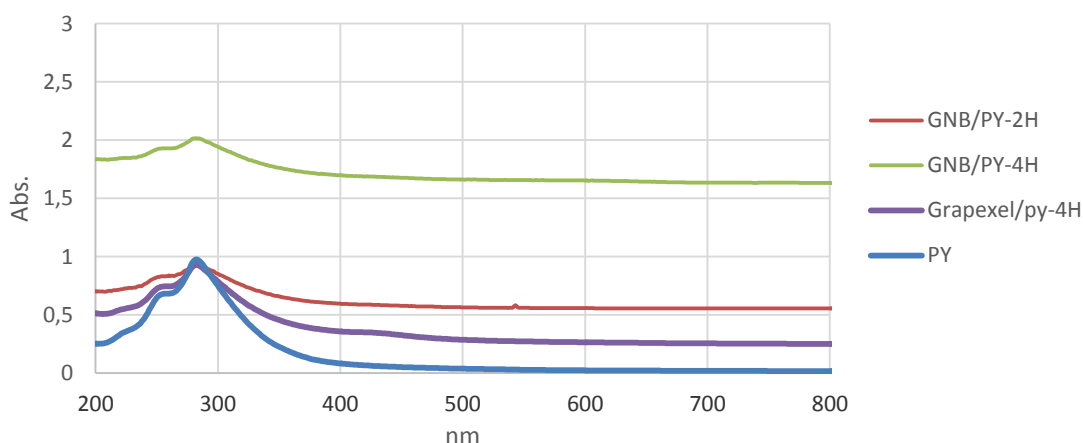


Figura 4. 9 - Espectros de uv-visível para a GNB e Graphexel para tempos de ultrassons de 2 e 4 horas, 0,6 mg/ml de grafite.

Na figura 4.9, observa-se que o tempo de ultrassons influenciou na dispersão, uma vez que para dispersar a GNB o tempo ideal entre estes dois tempos é para 4 horas. No entanto, a absorvância para a graphexel aumenta.

Na figura 4.10, estão representadas as concentrações finais de grafite exfoliada a partir das soluções de grafite/PY com concentrações iniciais diferentes, em função do tempo de aplicação dos ultrassons (para 2 e 4 horas de ultrassons).

Resultados e Discussão

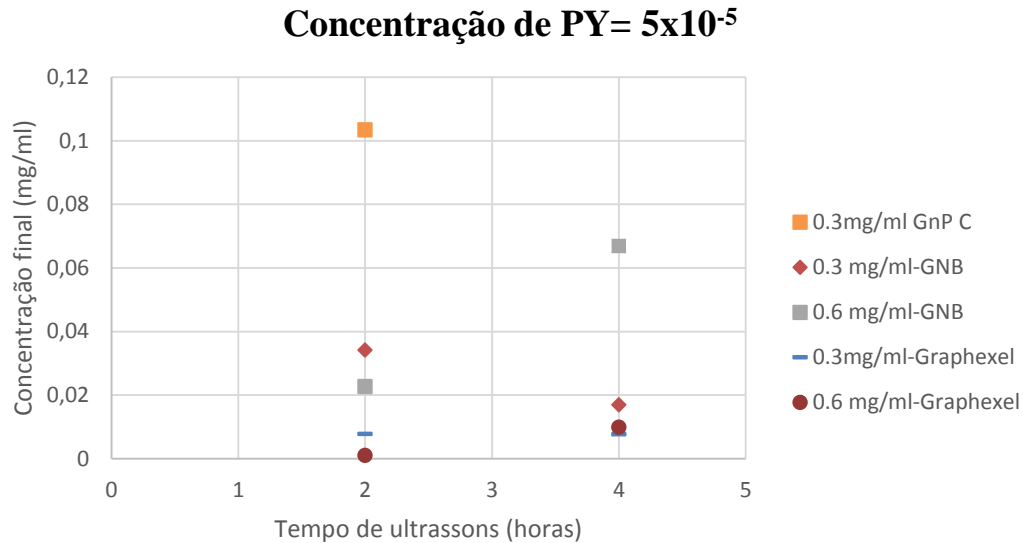


Figura 4. 10 - Gráfico concentração de grafeno em suspensão vs. tempo de ultrassons para a concentração de $PY=5 \times 10^{-5}$ para as três grafites diferentes.

Pela observação do gráfico, atenta-se que a melhor concentração final é para a solução de grafite de menor tamanho, GnP C, com PY e para além disso, é suficiente a concentração inicial de 0,3mg/ml para ocorrer esfoliação.

Relativamente à solução de GNB/PY com concentração inicial de 0,3mg/ml ocorre melhor dispersão para 2 horas de ultrassons, no entanto aumentando a concentração inicial desta solução para 0,6 mg/ml, observa-se que a concentração final aumentou muito comparando os dois tempos testados, 2 e 4 horas.

Em relação à solução de graphexel/PY com a concentração de 0,3mg/ml, também se nota que a concentração final aumentou quando se aumenta o tempo de 2 para 4 horas, apesar da diferença não ser muito significativa. Mas, quando a concentração inicial desta solução aumenta o dobro, isto é, de 0,3mg/ml para 0,6mg/ml, verifica-se que a concentração final aumenta com o tempo, uma vez que é maior para 4 horas, daí que se verifique que há mais grafite em suspensão, logo ocorreu uma maior exfoliação. comparando os dois tempos. Já quando se compara as concentrações de 0,3 e 0,6 mg/ml das soluções GNB/ PY e Graphexel/PY para o mesmo tempo, 2 horas, comprova-se pelo gráfico que ocorre maior dispersão para a concentração de 0,3 mg/ml. No entanto, para estas duas soluções, mas para o tempo de 4 horas de ultrassons, já a dispersão é maior para a concentração inicial de 0.6 mg/ml.

Na figura 4.11, estão representadas as soluções GnP C/PY, GNB/PY, Graphexel/PY com duas concentrações iniciais diferentes, 0,6 mg/ml e 1,1mg/ml. No entanto, a concentração de PY foi alterada para 1×10^{-4} .

Resultados e Discussão

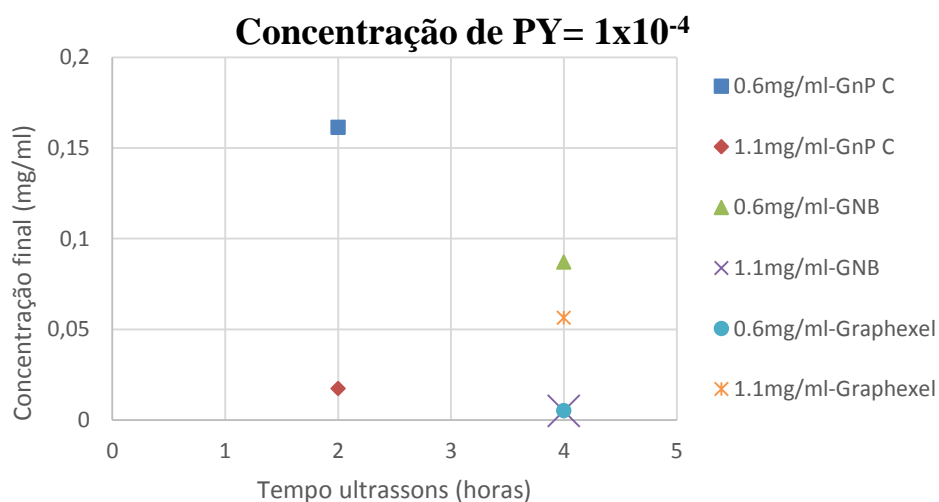


Figura 4. 11 - Gráfico Concentração final*Tempo de ultrassons para a concentração de PY de 1×10^{-4} para os três tamanhos de grafite.

A concentração inicial de grafite foi aumentada para os três tamanhos diferentes, para 0,6 mg/ml e 1,1mg/ml. No que concerne à solução de GnP C/PY, ocorre maior dispersão para a concentração inicial de 0,6mg/ml, o mesmo acontece para a solução de GNB/PY, apesar de não ser visível na figura 4.11 o valor da concentração de 1,1mg/ml, devido à escala do gráfico.

Para a solução graphexel/PY, já não se observa o mesmo, na medida em que se verifica que quanto maior a concentração inicial, 1,1 mg/ml, maior será a concentração final.

4.5 Efeito da concentração de pireno modificado na dispersão das grafites

Para se testar qual a melhor concentração de PY para dispersar a grafite, recorreu-se à concentração de 5×10^{-5} e de 1×10^{-4} mg/ml.

Em relação à solução de GNB/PY, as Figuras 4.10 e 4.11 mostram que para a concentração inicial, 0,6 mg/ml, para o tempo de ultrassons de 4 horas, a concentração final é maior para a concentração de pireno de 1×10^{-4} mg/ml. Para a solução de graphexel/PY, com concentração inicial de 0,6mg/ml e 4 horas de ultrassons, a concentração final é maior para 5×10^{-5} de pireno. Em relação à GnP C/PY, não é possível fazer a comparação, uma vez que só foram feitos estudos para duas concentrações iniciais, 0,3mg/ml e 0,6mg/ml, para dois tempos diferentes.

Resultados e Discussão

Na Tabela 4.3 está representada a concentração final em suspensão de todas as soluções estudadas, em que se variou a concentração inicial de grafite/PY, a concentração de PY e o tempo de ultrassons.

Tabela 4. 3 - Influência da concentração inicial de grafite, de PY, do tempo de ultrassons e da concentração final na dispersão de cada tipo de grafite.

	Concentração inicial Grafite (mg/ml)	Concentração PY (mg/ml)	Tempo (Horas)	Concentração final em suspensão (mg/ml)
GnP C	0,3	5×10^{-5}	2	0,103
	0,6	1×10^{-4}	2	0,161
	1,1	1×10^{-4}	2	0,018
GNB	0,3	5×10^{-5}	2	0,034
	0,3	5×10^{-5}	4	0,017
	0,6	5×10^{-5}	2	0,023
	0,6	5×10^{-5}	4	0,067
	0,6	1×10^{-4}	4	0,087
	1,1	1×10^{-4}	4	0,005
Graphexel	0,6	5×10^{-5}	2	0,001
	0,6	5×10^{-5}	4	0,005
	0,6	1×10^{-4}	4	0,005
	1,1	1×10^{-4}	4	0,057

4.6 Seleção do melhor tensioativo para dispersar a grafite

Após se realizar os ensaios com o PY, procedeu-se ao estudo com outros tensioativos, os perilenos modificados, PBI 1 e PBI 2, com o objetivo de se verificar se ocorria melhor dispersão da grafite.

Na figura 4.12, estão representadas as curvas das soluções GnP C/ PBI 1, GNB/ PBI 1 e graphexel/PBI 1, com concentração inicial de 0,3 mg/ml, para dois tempos de ultrassons, 30 e 60 minutos.

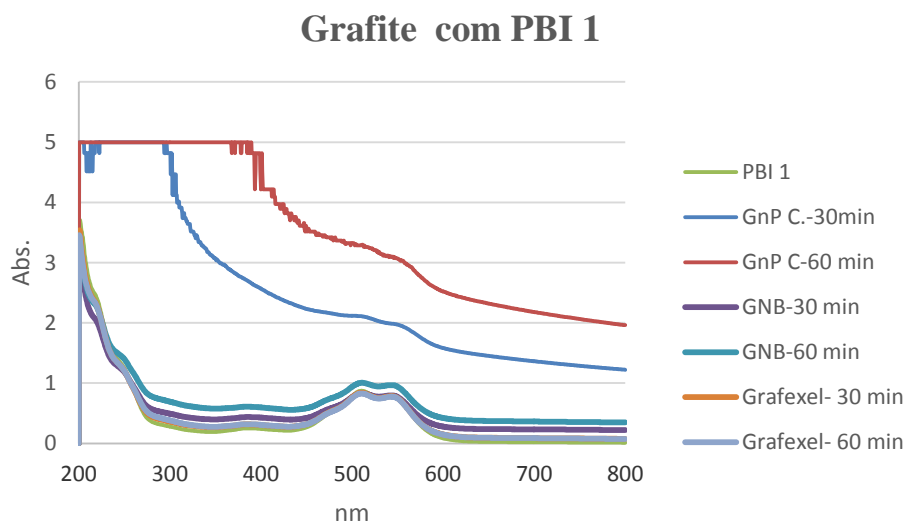


Figura 4. 12 - Espectros de uv-visível para as soluções GnP C/PBI 1, GNB/PBI 1 e Graphexel/PBI 1 para tempos de ultrassons de 30 e 60 minutos.

No entanto, estas curvas só servem para fazer um estudo comparativo para se verificar onde ocorre uma melhor dispersão, uma vez que a ordenada está acima de 5 e não se podem fazer medições onde a absorvância se encontra a cima de 1, uma vez que a Lei de Lambert- Beer deixa de ser válida.

Na figura 4.13, estão representadas as mesmas soluções e os mesmos tempos estudados a cima, no entanto foi utilizado o tensioativo PBI 2.

Resultados e Discussão

Grafite com PBI 2

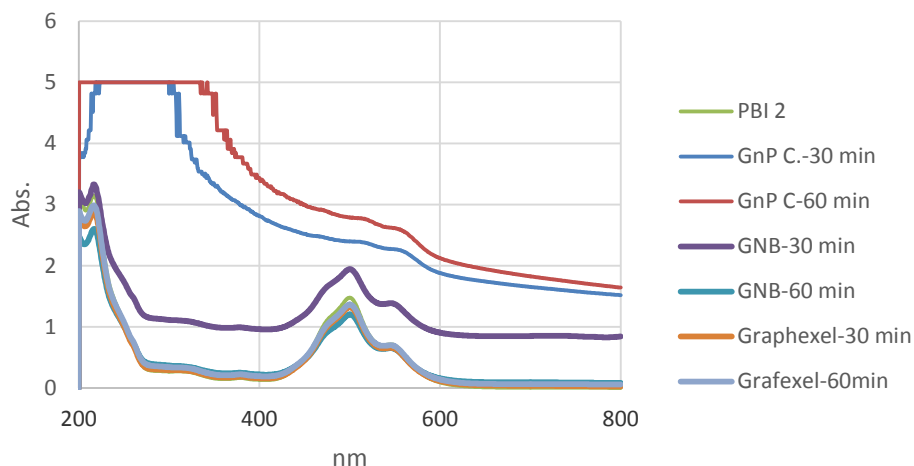


Figura 4. 13 - Espectros de uv-visível para as soluções GnP C/PBI 2, GNB/ PBI 2 e Graphexel/ PBI 2 para tempos de ultrassons de 30 e 60 minutos.

Pela observação das figuras 4.12 e 4.13 verifica-se que ocorre melhor dispersão para a solução de GnP C com tensioativo do que para as outras duas grafites em solução estudadas, pois a grafite com menor dimensão, GnP C, apresenta uma densidade menor, e flocos de menores dimensões, o que facilita a sua suspensão, e a mantém suspensa em solução por mais tempo.

Quando se observa os espectros da solução da GNB com tensioativo, verifica-se que a absorvância é maior quando a grafite é dispersa em PBI 2 (fig. 4.13), do que em PBI 1 (fig.4.12) e PY (4.7 B). No entanto, a solução de graphexel/PY apresenta baixa dispersão, uma vez que quase não se distingue dos espectros da solução de PBI 1 e PBI 2, isto porque a dimensão desta grafite é maior a comparar com a GnP C e GNB e deposita mais rápido, o que não se mantém em suspensão durante muito tempo.

Relativamente aos dois tempos estudados, 30 e 60 minutos, verifica-se que para a GnP C, a absorvância é maior para os 60 minutos quer quando se utiliza o PBI 1 ou o PBI 2. No entanto, para as soluções das outras grafites, o tempo de ultrassons não é suficiente para se verificar onde ocorre melhor dispersão.

Uma vez que as figuras 4.12 e 4.13 apresentam as curvas com ordenada até 5 impedindo aplicar a Lei de Lambert- Beer, recorreu-se à diluição da solução de GnP C e, assim, calcular a concentração final em suspensão como apresentado na tabela 4.4.

Resultados e Discussão

Tabela 4. 4 - Valor das concentrações das soluções para os três tipos de grafites e para os três tensioativos.

	Concentração inicial	Concentração final em suspensão (mg/ml)		
Tempo (min)		Pireno	PBI 1	PBI 2
GnP C	0,3 mg/ml			
15		5×10 ⁻²		
30		6×10 ⁻²	6×10 ⁻²	7×10 ⁻²
45		7×10 ⁻²		
60		9×10 ⁻²	9×10 ⁻²	8×10 ⁻²
120		10×10 ⁻²		
GNB				
15		3×10 ⁻²		
30		3×10 ⁻²	1×10 ⁻²	3×10 ⁻²
45		2×10 ⁻²		
60		3×10 ⁻²	2×10 ⁻²	0,4×10 ⁻²
120		3×10 ⁻²		
Graphexel				
15		0,2×10 ⁻²		
30		0,4×10 ⁻²	0,4×10 ⁻²	0,2×10 ⁻²
45		0,5×10 ⁻²		
60		0,5×10 ⁻²	0,4×10 ⁻²	0,3×10 ⁻²
120	0,8×10 ⁻²			

Pela observação da tabela 4.4, comparando os tempos utilizados para os três tensioativos estudados, verifica-se que a concentração final para a solução GnP C com tensioativo aumentou com o tempo. Para além disso, comparando os três tensioativos para 30 minutos, verifica-se que a concentração final é maior quando se utiliza o PBI 2. No entanto, para o tempo de 60 minutos o PY e o PBI 1 apresentam valores de concentração maiores. Estes valores estão próximos, o que se verifica que os três tensioativos se comportam nesta grafite da mesma forma.

Resultados e Discussão

Quando se observa as concentrações finais da solução de GNB com tensioativo, e, também para os mesmos tempos, repara-se que para 30 minutos os melhores tensioativos foram o PBI 2 e o PY. No entanto quando o tempo foi aumentado para 60 minutos o PY apresentou um melhor comportamento, sendo que o PBI 2 não funcionou da melhor forma na dispersão. Relativamente, à solução de graphexel com tensioativo, também se consta que para os 30 e 60 minutos, a concentração final foi muito baixa, e os tensioativos tiveram um comportamento muito semelhante. Para além disso, também se verifica que com o aumento do tempo de ultrassons a concentração final também aumenta.

Assim, devido à estabilidade apresentada do PY para dispersar, este foi considerado tensioativo melhor para ser utilizado para a preparação dos filmes.

4.7 Preparação das dispersões para a produção dos filmes

Após se verificar quais as melhores condições para dispersar qualquer tipo de grafite, tal como o tempo de ultrassons, a concentração inicial e a concentração de PY, procedeu-se à preparação das dispersões para a produção de filmes.

Assim, foi necessário utilizar uma massa de grafite de 60 mg para cada um dos tipos de grafite, uma vez que se aumentou o volume para 100 ml. Quanto à GNB-O, a massa utilizada foi de 57 mg em solução aquosa. O tempo de ultrassons utilizado para dispersar os quatro tipos de grafite foi de 4 horas.

Na figura 4.14, estão representados os espectros do UV para as quatro grafites estudadas.

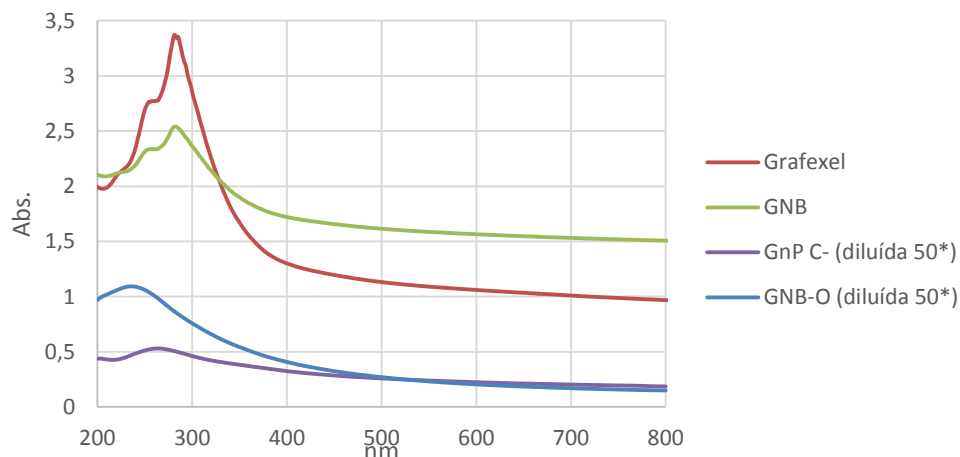


Figura 4. 14 - Espectros UV para as quatro grafites estudadas.

Resultados e Discussão

Pela observação da figura 4.14, verifica-se que a solução de GnP C e GNB-O teve de ser diluída 50×, com o objetivo de se poder aplicar a Lei de Lambert Beer. Assim, através desta calculou-se a concentração final para cada solução, como está apresentado na tabela 4.5.

Tabela 4. 5 - Concentração final para as dispersões de cada grafite.

	Graphexel	GNB	GnP C Diluída em 25ml	GNB-O Diluída em 25ml
Absorvância (660 nm)	0,938	1,484	0,211	0,182
Concentração final (mg/ml)	0,038	0,060	0,214	0,127

Pela análise da figura 4.14 e da tabela 4.5 verifica-se que a 660 nm a concentração final é maior para a solução de GnP C/PY, o que se conclui que há mais grafite exfoliada nesta suspensão. Para além disso, também se verifica que as soluções graphexel/PY e GNB/PY, que apresentam maior tamanho de partícula, também dispersaram bem. Em relação à solução aquosa de GNB-O verificou-se que a absorvância a 660 nm é de 0,182, para esta grafite o coeficiente de absorção corresponde a $3592 \text{ Lg}^{-1}\text{m}^{-1}$ [35] e verifica-se que apresenta uma concentração final significativa, logo apresenta grafite exfoliada.

Assim, a concentração é maior para a GnP C e Gnb-O do que para as outras, comprovando que existe mais grafeno na solução.

4.8 Espectroscopia de Raman

A figura 4.15 A e B representam o mapeamento do revestimento do compósito com graphexel e a imagem de microscopia, respectivamente. Os pontos azuis correspondem à presença de grafite, sendo que o verde está associado ao poliuretano.

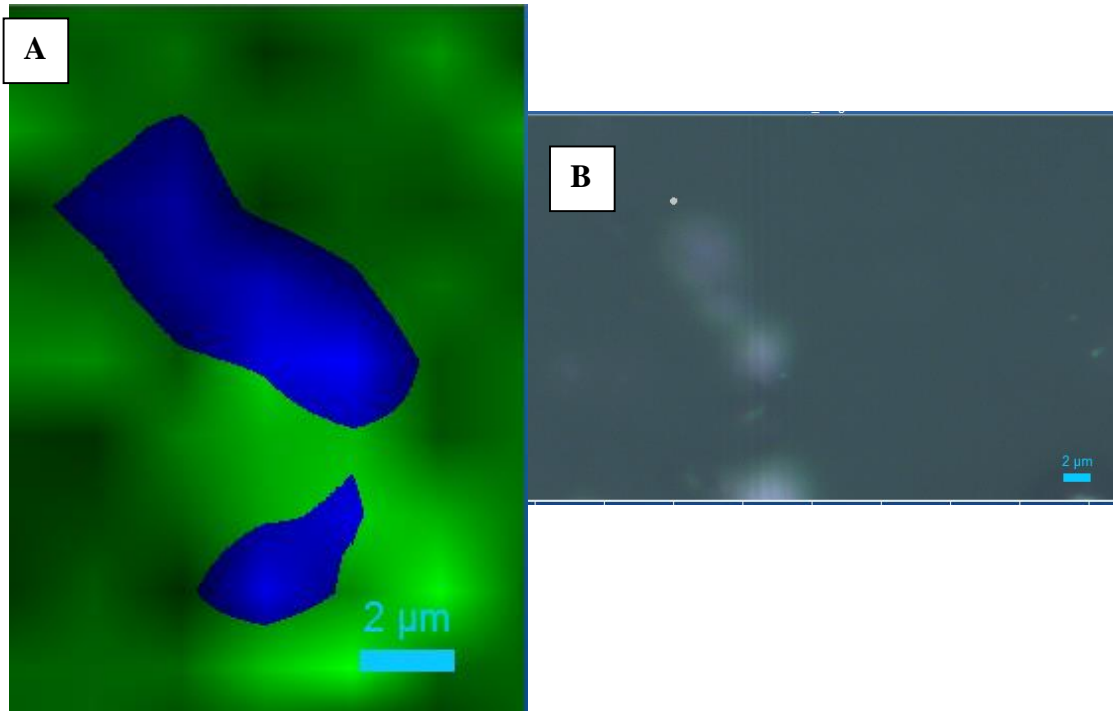


Figura 4. 15 - A) Mapeamento do compósito com graphexel B) Imagem de microscopia ótica da área mapeada.

Pela observação da figura 4.15, verifica-se que existem, no compósito, aglomerados de graphexel com dimensões na ordem dos microns. A presença da grafite é comprovada pelo espectro que mostra as bandas características deste material, representado na Figura 4.16 (espectro obtido para o pó de grafite). Ao fazer os espectros de Raman do filme compósito numa área de análise de $10 \times 15 \mu\text{m}^2$, as zonas onde surgem essas bandas são associadas à presença da grafite, permitindo o mapeamento da distribuição da grafite no filme.

Resultados e Discussão

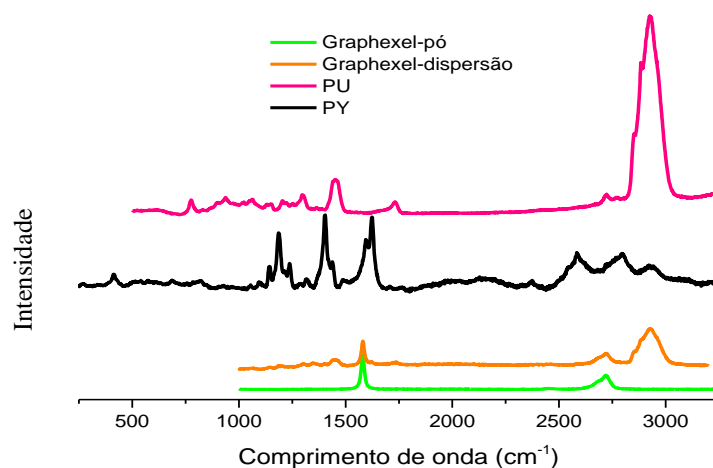


Figura 4. 16 - Espectro de Ramam para o PU, PY, Graphexel em pó e Graphexel no filme de PU.

Na figura 4.17 A está representado o mapeamento do compósito com GnP C e na figura B observa-se a imagem de microscopia do compósito.

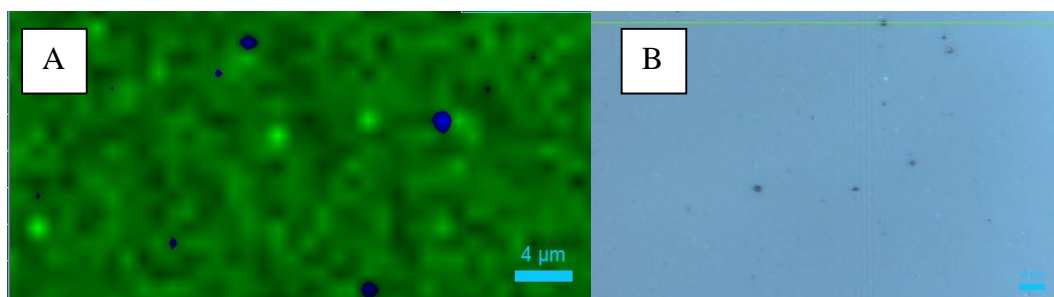


Figura 4. 17 - A) Mapeamento do compósito com GnP C B) Imagem de microscopia ótica da área mapeada.

Pela observação das figuras, verifica-se a presença de GnP C em aglomerados com diferentes tamanhos, para além disso também é visível que estes estão dispersos na matriz de PU. Na figura 4.18, estão representados os espectros de Raman para o PU, PY, GnP C em pó e GnP C no PU.

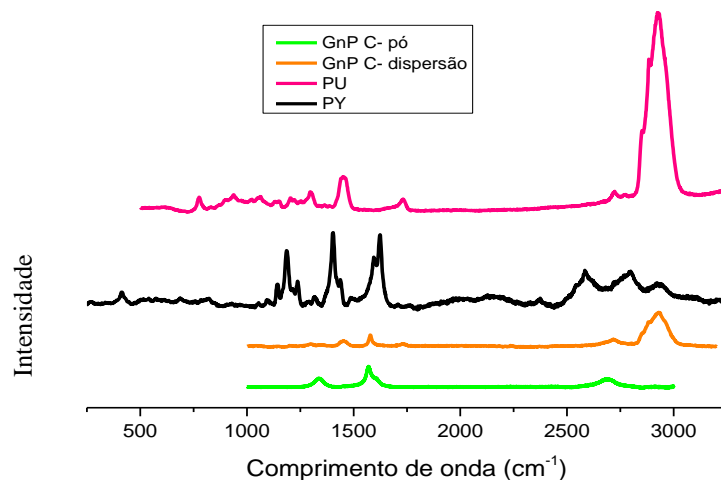


Figura 4. 18 - Espectro de Ramam da GnP C em pó e na dispersão e espectros do PU e PY.

Resultados e Discussão

Relativamente à GNB, também estão representados, na figura 4.19, o mapeamento e a imagem de microscopia para o compósito.

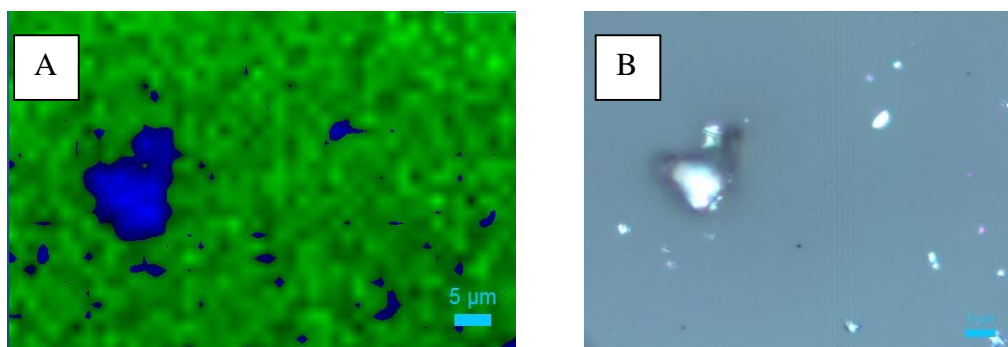


Figura 4. 19 - A) Mapeamento do compósito com GNB B) Imagem de microscopia ótica da área mapeada.

Pela observação da figura 4.19, verifica-se que a grafite está dispersa pela matriz e apresenta aglomerados com uma dimensão considerável, e grande variedade de dimensões. Na figura 4.20, estão representados os quatro espectros.

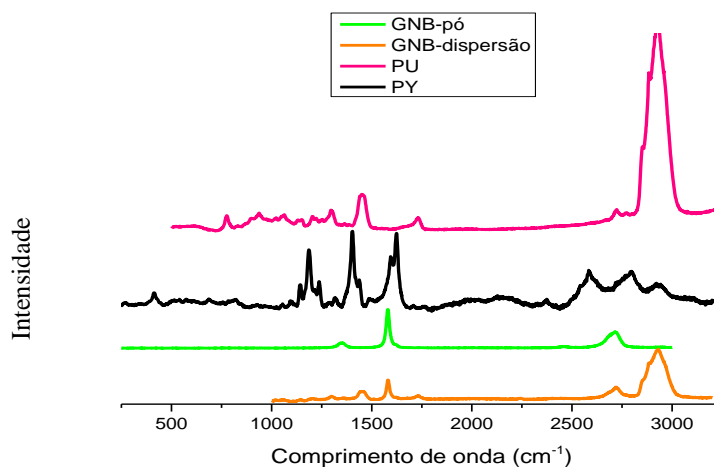


Figura 4. 20 - Espectro de Ramam para o PU, PY e GNB em pó e GNB no PU.

Na figura 4.21, está representado o mapeamento e a imagem de microscopia para o compósito com GNB-O.

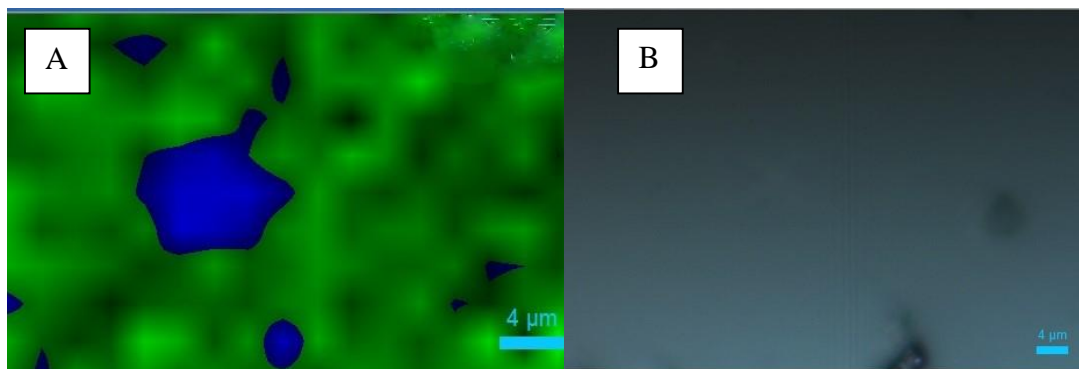


Figura 4. 21 - A) Mapeamento do compósito com GNB-O B) Imagem de microscopia ótica da área mapeada.

Resultados e Discussão

Observando, as imagens A e B verifica-se que a imagem B não exibe o aglomerado de maior dimensão, pois a luz visível do microscópio ótico pode não ter detetado o floco, enquanto que pela microscopia de ramam já é possível identificá-lo, uma vez que o laser tem uma certa profundidade de penetração.

Na figura 4.22, são visíveis os espectros dos diversos materiais materiais.

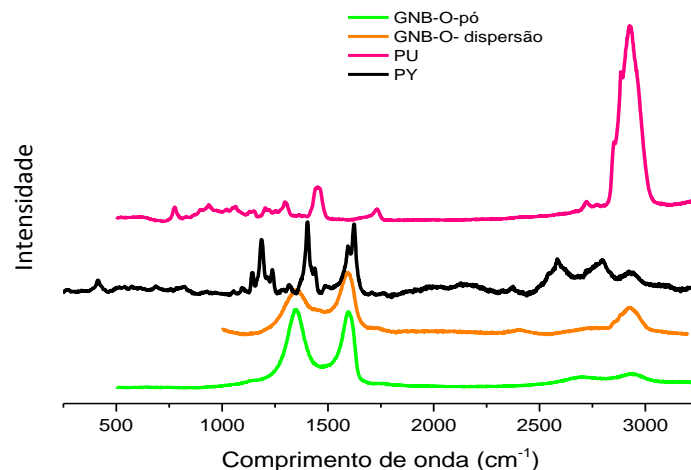


Figura 4. 22 - Espectro de Ramam para o PU, PY e GNB-O em pó e GNB-O no PU.

Pela análise dos espectros resultantes do Raman verifica-se que o poliuretano tem um pico característico a $2935,53 \text{ cm}^{-1}$. Este diz respeito às ligações C-H, que absorvem no infravermelho na gama de $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. Estas ligações têm de estar presentes uma vez que o poliuretano apresenta na sua constituição carbonos e hidrogénios.

Relativamente ao tensioativo utilizado, o PY, apresenta três picos característicos que são aproximadamente, $1190,45$, $1406,02$ e $1620,71 \text{ cm}^{-1}$. O primeiro pico corresponde à ligação C-O-C, o segundo CH_2 e CH_3 e o último às ligações C=N, pois o pireno é formado por carbonos, hidrogénios e oxigénios e para além disso também apresenta azoto, daí que estes elementos são identificados pela técnica de Raman.

Quando ao polímero são adicionadas grafites, os picos do espectro alteram-se.

Na figura 4.23 estão representados os espectros dos pós dos quatro tipos de grafites estudadas.

Resultados e Discussão

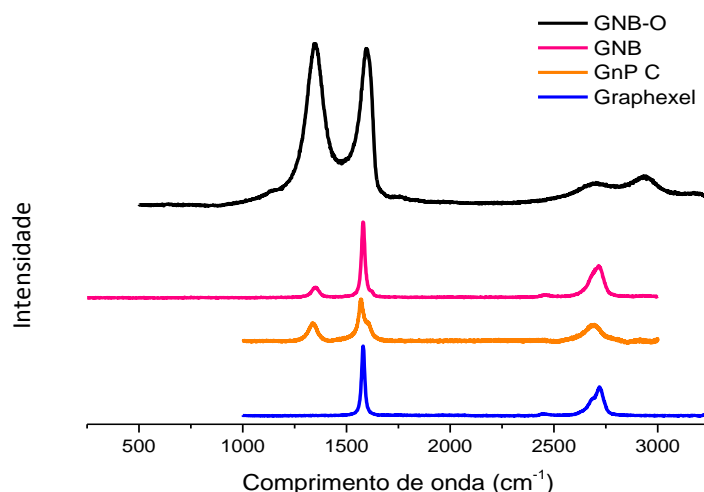


Figura 4. 23 - Espectro de Ramam das grafites em pó.

Relativamente à GnP C em pó surgem três picos aproximadamente, 1312,63, 1570,86 e 2713,77 cm^{-1} , para a grafite na dispersão surgem quatro picos 1507,08, 1585,2, 2990,96 e 2684,72 cm^{-1} , como pode ser verificado pelo gráfico da imagem 4.17. O primeiro pico diz respeito à banda D, uma vez que esta ronda os 1350 cm^{-1} , para além desta existe também a banda G e G' que são característicos do grafeno. Para a grafite dispersa não existe a banda D.

No caso da GNB em pó existem 3 picos sendo que 1366,64 cm^{-1} diz respeito à banda D, figura 4.23, enquanto que o segundo 1576,18 cm^{-1} está relacionado com a banda G e 2730.64 cm^{-1} é a banda G'. Para a grafite dispersa no polímero existem quatro picos, contribuição do PU e da grafite, principalmente, sendo que 1440,52 cm^{-1} diz respeito às ligações CH_2 que estão presentes no polímero (fig. 4.20) Os dois picos seguintes, 1576,26 e 2700 cm^{-1} dizem respeito à banda G e G', respetivamente. O último pico presente 2941,58 cm^{-1} corresponde ao PU, pois são ligações C-H.

Para a GNB-O em pó, verificam-se três picos que também estão relacionados com a banda D, G e G', sendo a banda D muito mais intensa do que nas grafites não oxidadas, devido aos defeitos estruturais introduzidos na GNB-O. Para a grafite oxidada dispersa já existem quatro picos e para além disso, também se observa a banda D ao contrário das outras grafites estudadas que não se verifica (pois a intensidade é inferior, e não é suficiente para se observar no compósito). No entanto, também apresenta banda G e G' (fig. 4.22).

Verifica-se que existem aglomerados de maior tamanho na GNB-O e na GNB ao contrário da GnP C.

4.9 Microscopia ótica

Na figura 4.24 estão representadas as imagens de microscopia ótica dos revestimentos compósitos presentes nas lamelas para diferentes percentagens de grafite incorporada. Estes revestimentos incluem as soluções de grafite/PY/PU, que, posteriormente, foram utilizados nos revestimentos produzidos pela técnica manual.

As seguintes imagens de M.O apresentam uma escala de 50 μm .

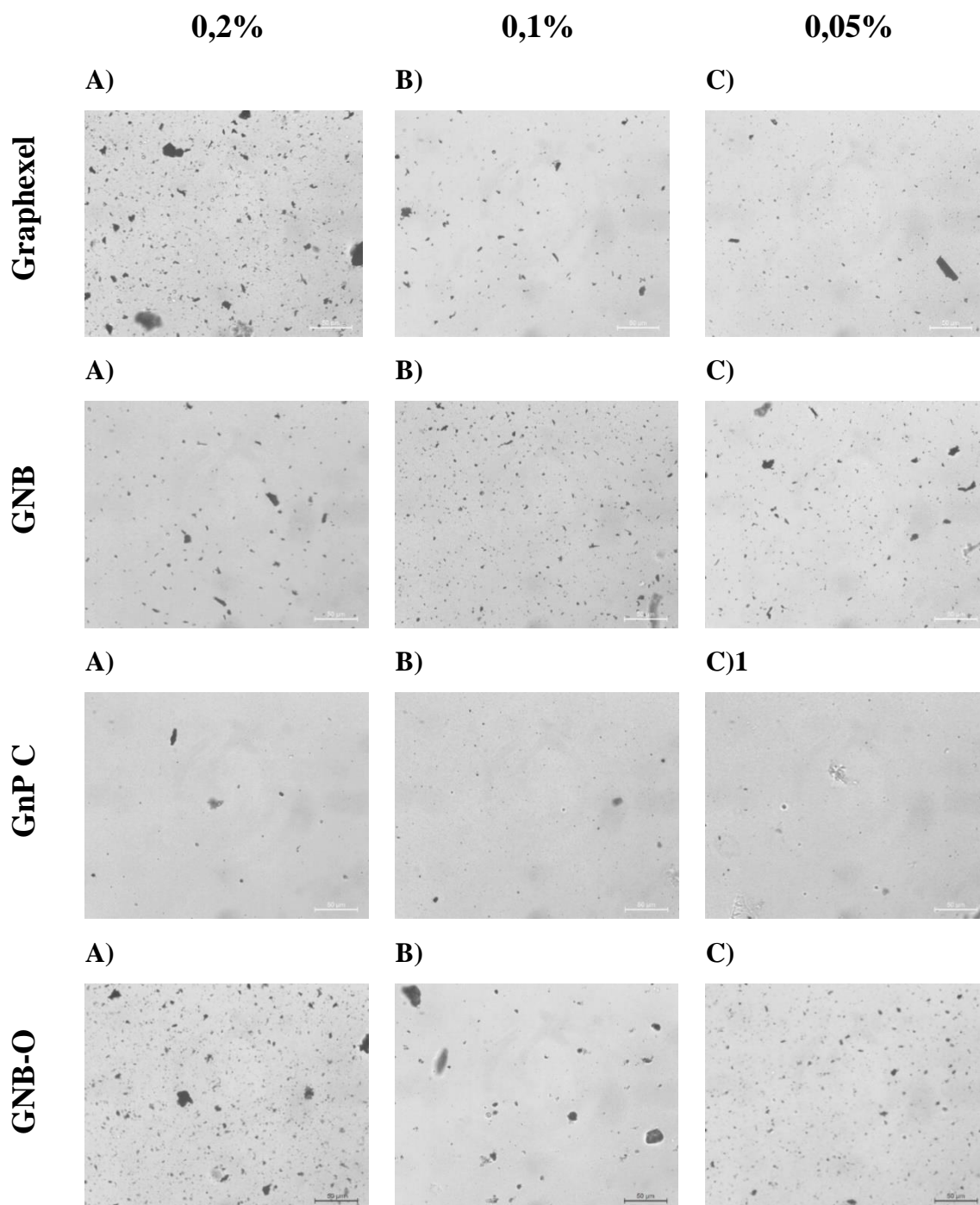


Figura 4. 24 - Imagens de M.O das dispersões de grafite/PU/PY para diferentes percentagens de grafite.

Resultados e Discussão

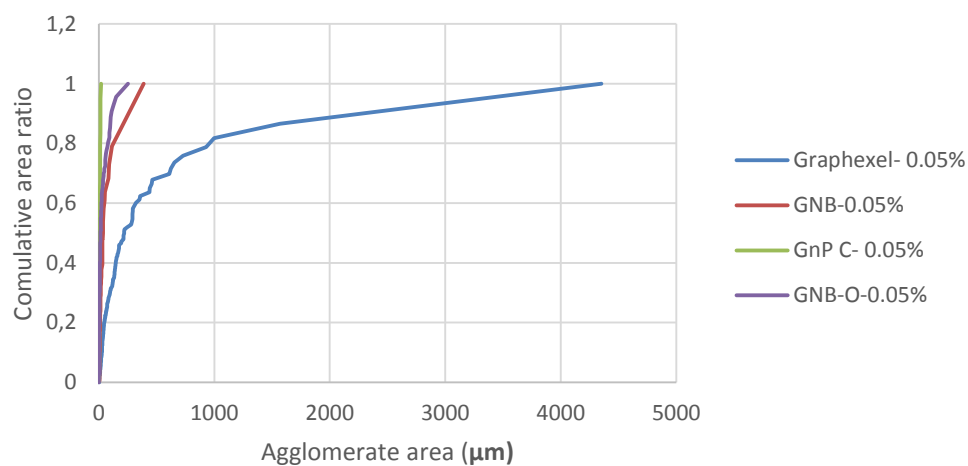
Como esperado, verifica-se que o número de aglomerados decresce à medida que a percentagem de grafite inserida no polímero diminui, para além disso, quanto maior a percentagem de grafite incorporada, 0,2%, maior é a dimensão dos aglomerados, como se comprova pelos pontos escuros visíveis que dizem respeito à grafite.

Relativamente à GnP C verifica-se que há uma maior dispersão, pois apresenta uma menor quantidade de aglomerados visíveis, sendo que o mesmo já não se verifica para as outras grafites, isto, talvez, porque as partículas destas apresentam maior dimensão.

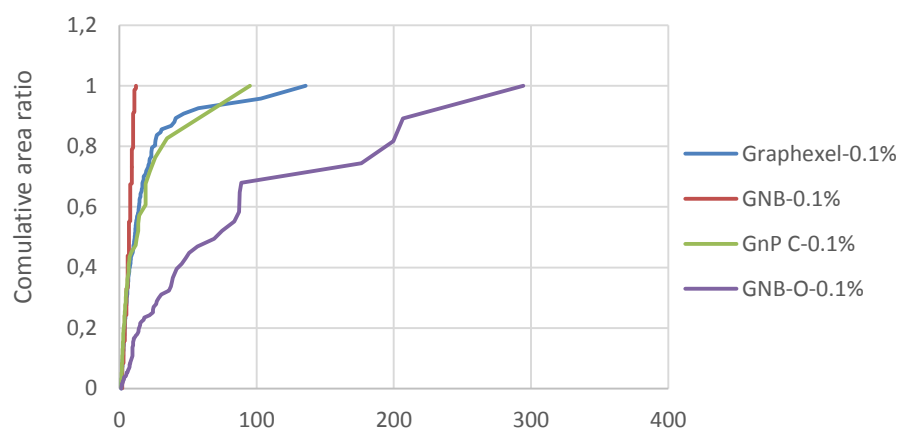
A figura 4.25, apresenta as curvas da cumulativa da razão de área em função da área dos aglomerados, para as quatro grafites estudadas. Os valores foram retirados com o auxílio do programa Image J e foram estudadas 6 imagens retiradas a partir da microscopia ótica, de cada tipo de grafite para cada percentagem.

Resultados e Discussão

A)



B)



C)

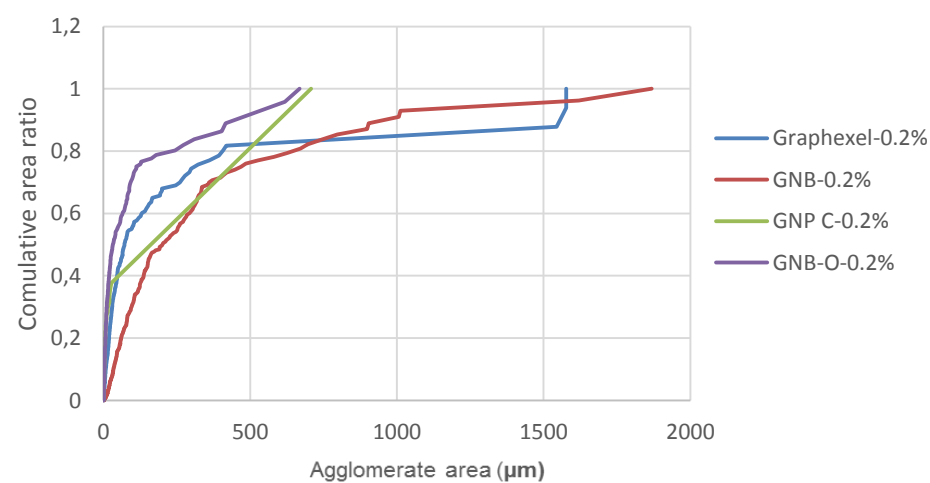


Figura 4. 25 - Curvas da cumulativa da razão de área em função da área dos aglomerados. A) corresponde à percentagem de 0.05%, B) de 0.1% e C) de 0.2%.

Resultados e Discussão

Pela análise das curvas, verifica-se que a área dos aglomerados é maior para a maior percentagem, como é verificada pelas imagens de M.O.

No que diz respeito, à percentagem mais baixa incorporada, 0,05%, comprova-se pela figura 4.25 A) que o revestimento depositado na lamela de graphexel/PY/PU apresenta maior área de aglomerados em relação às outras, sendo que para o revestimento de GnP C/PY/PU a área é menor, como é verificado pela imagem de M.O, fig 4.23 C) que quase não são visíveis aglomerados.

Relativamente, à percentagem intermédia incorporada, 0,1%, observa-se pela figura 4.24 que o revestimento de GNB-O/PY/PU apresenta aglomerados de grandes dimensões, o que é comprovado, também, pela figura 4.25 B) em que a curva da cumulativa desta está mais inclinada a comparar com as outras três.

Em relação à percentagem de 0,2% incorporada, as quatro curvas apresentam uma inclinação significativa, o que comprova que todos os revestimentos com esta percentagem apresentam aglomerados com grandes dimensões.

Na tabela 4.6, estão representados os valores da razão de área, a área, o número e o tamanho médio dos aglomerados, para as três percentagens de grafite incorporada.

Resultados e Discussão

Tabela 4. 6 - Aglomerados presentes nos compósitos.

	Graphexel			GNB			GnP C			GNB-O		
	0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%
Ar (%)	0,74	2,59	7,18	0,55	1,05	1,43	0,08	0,12	0,33	1,06	1,67	3,64
Área de aglomerados (μm^2)	641,19	2 238,12	6 190,25	474,58	901,51	1 234,01	75,15	109,99	284,10	911,94	1437,27	3 141,00
Nº de aglomerados (mm^{-2})	1 177	2 112	1 584	818	1 230	1 613	200	218	241	853	839	3 499
Média do tamanho dos aglomerados (μm)	6,32	12,29	84,94	6,72	8,69	8,99	4,37	5,85	10,92	13,82	22,65	12,72

Resultados e Discussão

Pela análise da tabela 4.6, comprova-se que a área dos aglomerados é maior para a maior percentagem, 0,2%, incorporada para todos os revestimentos estudados. Para além disso, também se verifica que, geralmente, a média dos tamanhos dos aglomerados é maior para a maior percentagem.

No geral, também se observa pela tabela que são os revestimentos com graphexel e GNB-O incorporadas que apresentam maior número de aglomerados, talvez, porque a graphexel apresenta maior tamanho de partícula, enquanto que a GNB-O quando é oxidada também aumenta o seu tamanho.

Quando se compara as duas grafites iguais, mas submetidas a funcionalizações diferentes, isto é, a GNB é funcionalizada não covalentemente e a GNB-O é funcionalizada covalentemente, repara-se que esta dispersa pior que a GNB.

Relativamente, à GnP C verifica-se que para todas as percentagens incorporadas no polímero, este revestimento depositado apresenta uma área de aglomerados menor e, também, menos aglomerados, pois esta grafite para além de apresentar uma dimensão menor em relação às outras, também dispersa melhor.

5. Caracterização dos filmes compósitos

5.1 Análise Termogravimétrica

Nas figuras 5.1 estão representadas as curvas de TGA dos revestimentos com as diferentes grafites para as três percentagens diferentes.

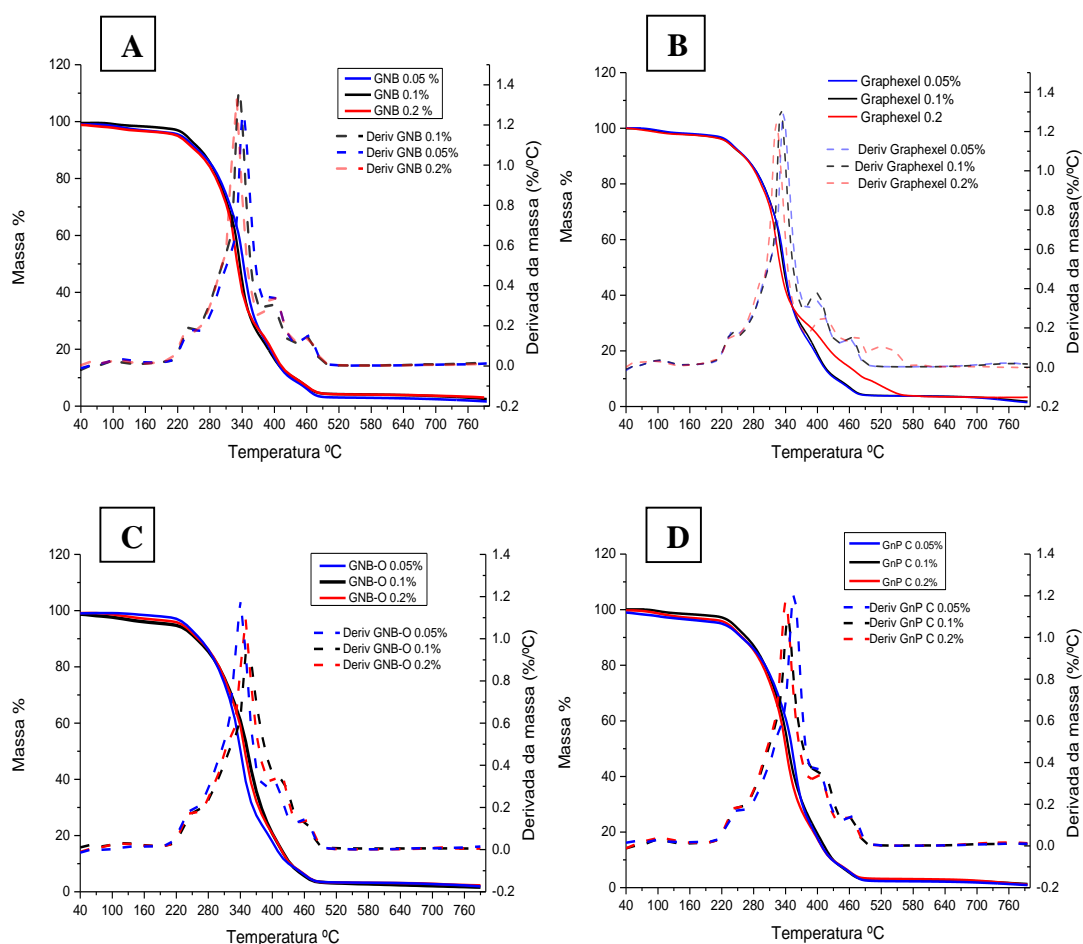


Figura 5. 1 - Curvas de TGA- A) GNB; B) Graphexel; C) GNB-O; D) GnP C.

Relativamente, às curvas de TGA, verifica-se que a incorporação de qualquer tipo de grafite, não afetou as propriedades térmicas do PU e, para além disso, a % mássica das grafites é demasiado pequena para ser quantificada por TGA.

Na figura abaixo está representada a curva de TGA do filme de PU e a sua derivada.

Resultados e Discussão

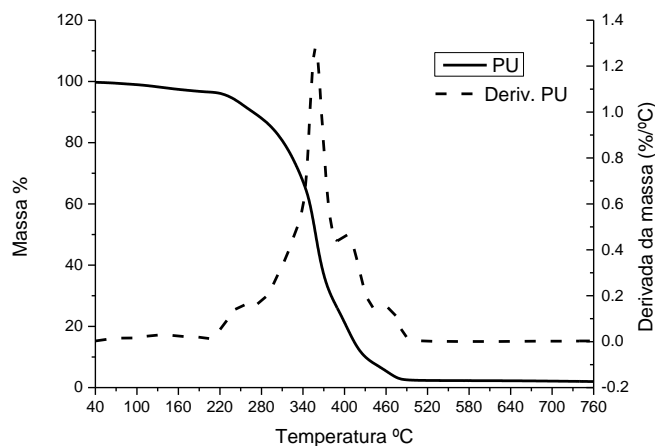


Figura 5. 2 - Curva de TGA do PU e sua derivada.

Relativamente, às curvas de PU verifica-se que a degradação deste ocorre até aos 500 °C o que está de acordo com a bibliografia.

Na tabela 5.1 estão representados os valores correspondentes à massa de resíduo para os compósitos PU/Grafite/PY para a temperatura de 760°C.

Tabela 5. 1 - Massa de resíduo correspondente aos compósitos PU/grafite/PY para a temperatura de 760 °C.

	Massa de Resíduo (%)		
	0,05%	0,1%	0,2%
Graphexel	1,95	2,22	3,69
GNB	1,95	2,50	3,37
GnP C	1,18	1,63	2,12
GNB-O	2,43	1,49	3,06

Pela observação da tabela, verifica-se que, no geral, a massa de resíduo aumenta com o aumento da percentagem de grafite incorporada no PU=

As tabelas 5.2 apresentam as temperaturas do pico da derivada correspondente ao primeiro processo de degradação dos compósitos de PU/PY/grafite.

Resultados e Discussão

Tabela 5. 2 - Temperatura do pico da derivada correspondente ao primeiro passo de degradação dos compósitos PU/PY/Graphexel.

	PU	PU+PY	PU+ 0,05% Graphexel	PU+ 0,1% Graphexel	PU+ 0,2% Graphexel
Temperatura ° C	359,5	353,7	338,6	334,5	325,5
	PU	PU+PY	PU+ 0,05% GNB	PU+ 0,1% GNB	PU+ 0,2% GNB
Temperatura ° C	359,5	353,7	343,5	333,5	330
	PU	PU+PY	PU+ 0,05% GnP C	PU+ 0,1% GnP C	PU+ 0,2% GnP C
Temperatura ° C	359,5	353,7	354,5	345	339,4
	PU	PU+PY	PU+ 0,05% GNB-O	PU+ 0,1% GNB-O	PU+ 0,2% GNB-O
Temperatura ° C	359,5	353,7	340,0	350,3	351,4

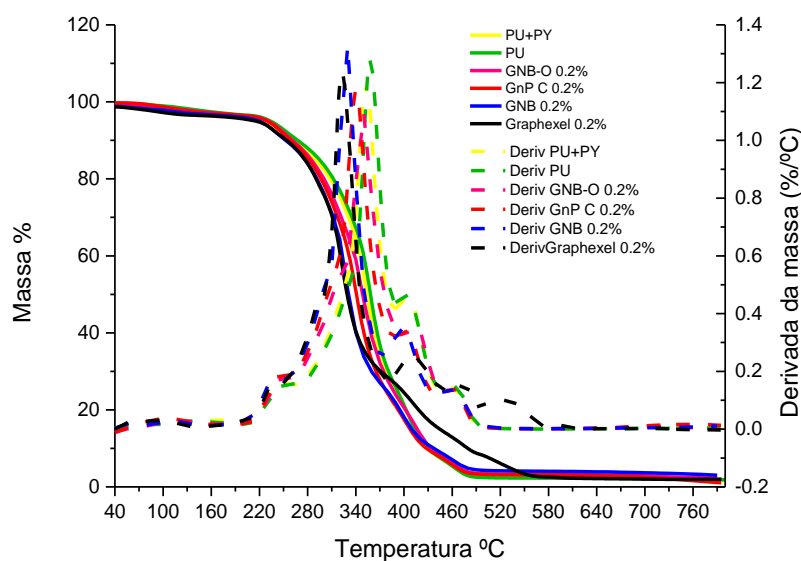


Figura 5. 3 - Curvas de TGA para o PU, PU+PY e para os diferentes tamanhos de grafite, mas para a percentagem de 0.2%.

Da figura 5.3 verifica-se que a incorporação de PY não afeta a degradação do polímero, uma vez que ambas as curvas são semelhantes.

No entanto, verifica-se que a temperatura do pico da derivada é mais baixa para os compósitos do que para o PU e para os filmes de PU+PY. Para Além disso, verifica-se que as percentagens incorporadas na matriz não alteram as propriedades térmicas do PU, mas verifica-se que a degradação dos filmes compósitos ocorre a temperaturas mais baixas, uma vez que o PU degrada a temperaturas superiores, aproximadamente, 500 °C.

5.2. Ensaios Mecânicos

A figura 5.4 representa as curvas de tensão-deformação obtidas para os filmes com 0,1% de grafite exfoliada incorporada no PU. Para além disso, a figura 5.3 A apresentam as curvas para o processo manual e as figuras 5.3 B mostram as curvas para o processo automático.

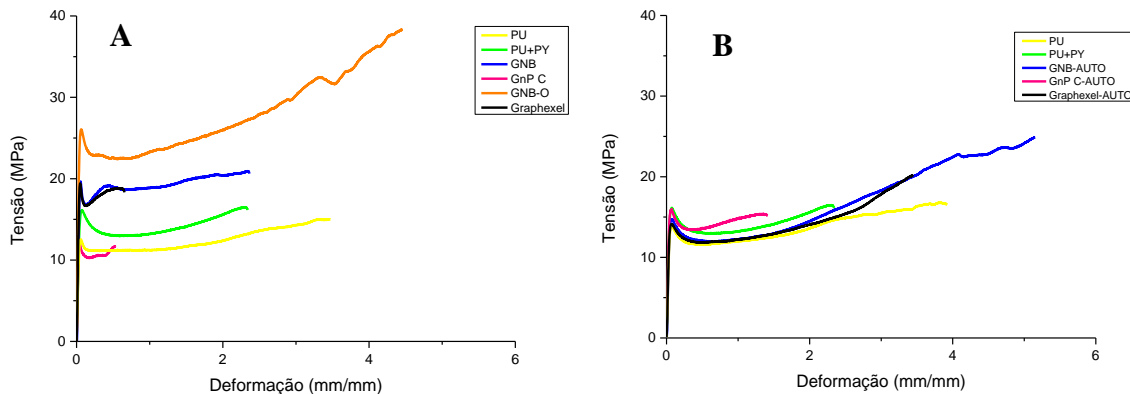


Figura 5. 4 - Curvas de tração para a concentração de 0.1% de grafite. Figura A) Filmes processados pela técnica Manual; B) Filmes processados pela técnica Automática.

A figura a cima representa a curva média dos 10 ensaios realizados para o filme com 0,1% de grafite incorporada no PU. Observa-se que os filmes têm comportamento diferente quando sujeitos aos ensaios de tração, uma vez que a tensão é maior para os filmes produzidos pela técnica manual do que pela técnica automática. No entanto, em relação à deformação de rotura já se nota que os filmes produzidos pela técnica automática deformam mais quando se compara com a técnica manual. Esta diferença de comportamentos pode ser devida às espessuras dos filmes resultantes do tipo de processamento, uma vez que os filmes produzidos pela técnica manual apresentam uma espessura média de 0,05 mm, enquanto que os filmes produzidos pela técnica automática apresentam uma espessura maior, com uma média de 0,08 mm. Para além disso, a diferença no comportamento, também pode ser devida aos fatores experimentais, como por exemplo, na preparação das amostras, como o corte, ou até a posição das amarras.

Resultados e Discussão

• Módulo de Young dos filmes produzidos pela Técnica Manual

Na figura 5.5 estão representados os gráficos dos filmes produzidos pela técnica manual para as grafites estudadas e para as três percentagens incorporadas.

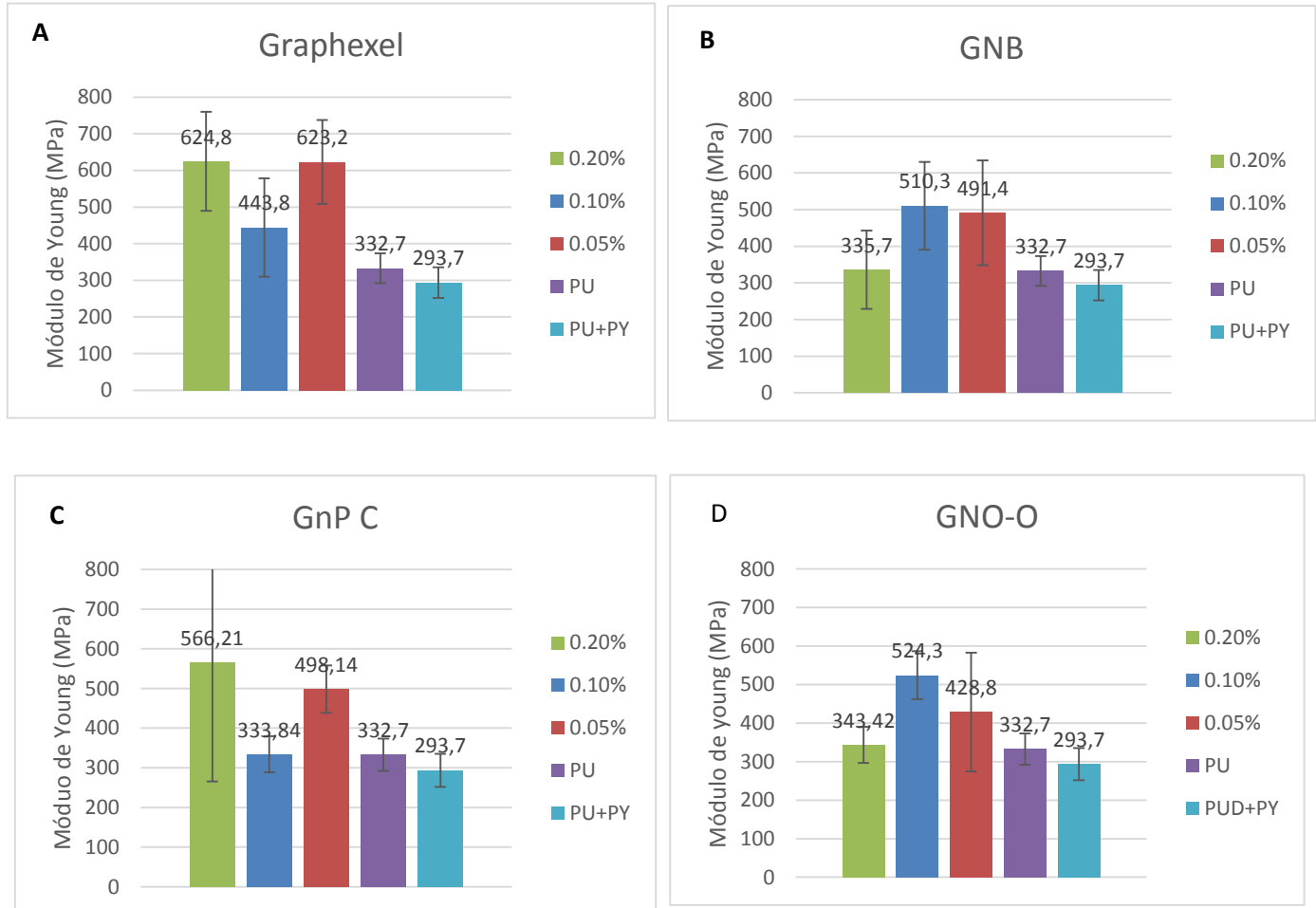


Figura 5. 5 - Módulo de Young para as três percentagens para a Graphexel A); GNB B); GnP C C) e GNB-O D).

Relativamente ao módulo de Young, este apresenta um valor maior para os compósitos, confirmando que houve melhoria em relação ao poliuretano, o que está de acordo com a literatura, pois quando são adicionadas nano partículas rígidas ocorre interações fortes entre o polímero e as nanocargas resultando num maior módulo de elasticidade e resistência mecânica [39]. Em relação ao PU+PY verifica-se que o PY tem um efeito oposto da grafite incorporada, uma vez que se verifica que o módulo diminuiu.

Para além disso, o módulo é maior quanto maior o tamanho do reforço [40], o que se averigua para o gráfico da graphexel, pois quer para a percentagem de 0,05% e 0,2% apresenta maior módulo.

Resultados e Discussão

• Tensão de cedência dos filmes produzidos pela Técnica Manual

Na figura 5.6 estão representados os gráficos da tensão de cedência para as grafites estudadas e para o PU e o PU com PY.

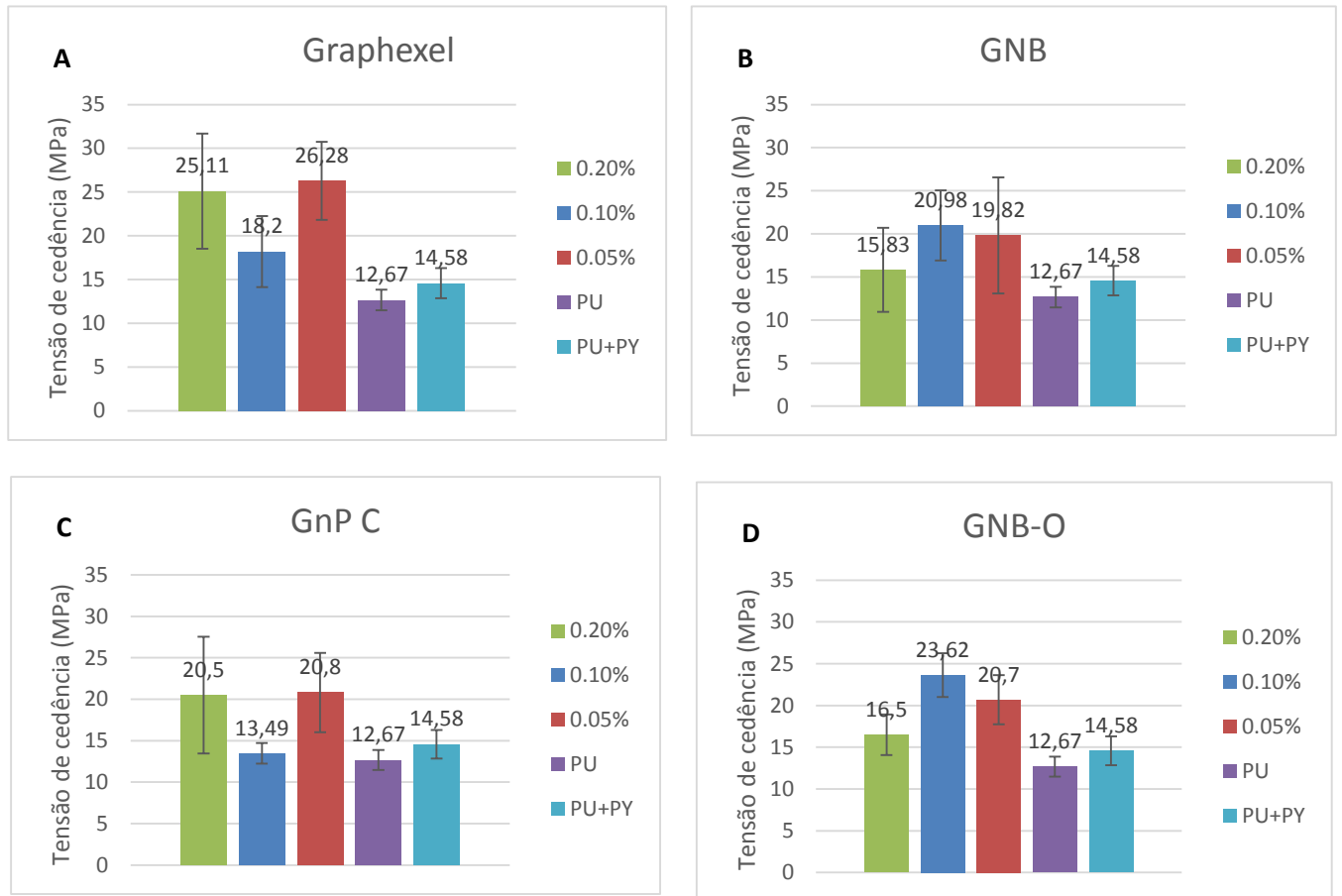


Figura 5. 6 - Tensão de cedência para as três percentagens para a Graphexel A); GNB B); GnP C C) e GNB-O D).

Pela observação da figura 5.6, verifica-se que a incorporação das diferentes percentagens de grafite no PU permitiu que ocorresse uma melhoria na tensão de cedência em relação à matriz.

No entanto, os filmes com PY apresentam um valor maior da tensão de cedência em relação aos filmes de PU.

Resultados e Discussão

• Deformação de Rotura dos filmes produzidos pela Técnica Manual

Na figura 5.7, estão representados os gráficos da deformação de rotura dos filmes com grafite incorporada e dos filmes de PU e de PU+PY.

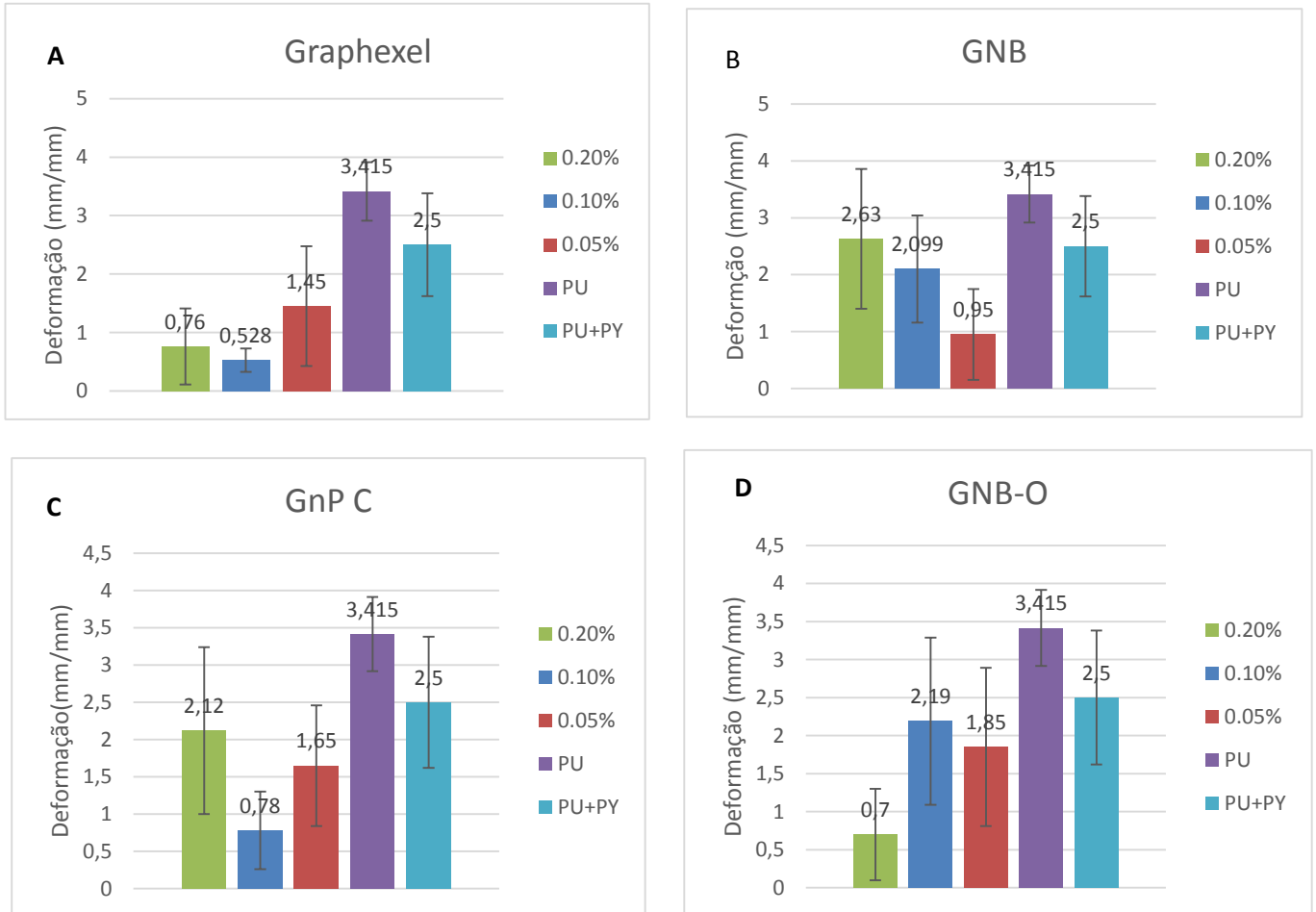


Figura 5. 7 - Deformação para as três percentagens para a Graphexel A); GNB B); GnP C C) e GNB-O D).

Em relação à deformação sofrida pelos revestimentos verifica-se que o poliuretano deforma mais do que quando é introduzido neste nanocargas, como a grafite. Para além disso, os provetes de polímero com PY também exibem uma deformação maior do que os nanocompósitos, apesar de não se verificar o mesmo para a GNB, pois a percentagem de 0,2% de grafite é maior do que este. No entanto, os valores estão muito próximos podendo estar associado ao erro.

Uma vez que estas partículas são rígidas provocam no polímero uma deformação menor.

Resultados e Discussão

• Tensão rotura dos filmes produzidos pela Técnica Manual

Na figura 5.8 são apresentados os gráficos da tensão de rotura dos filmes produzidos pela técnica manual com grafite incorporada e também a tensão de rotura dos filmes de PU e de PU+PY.

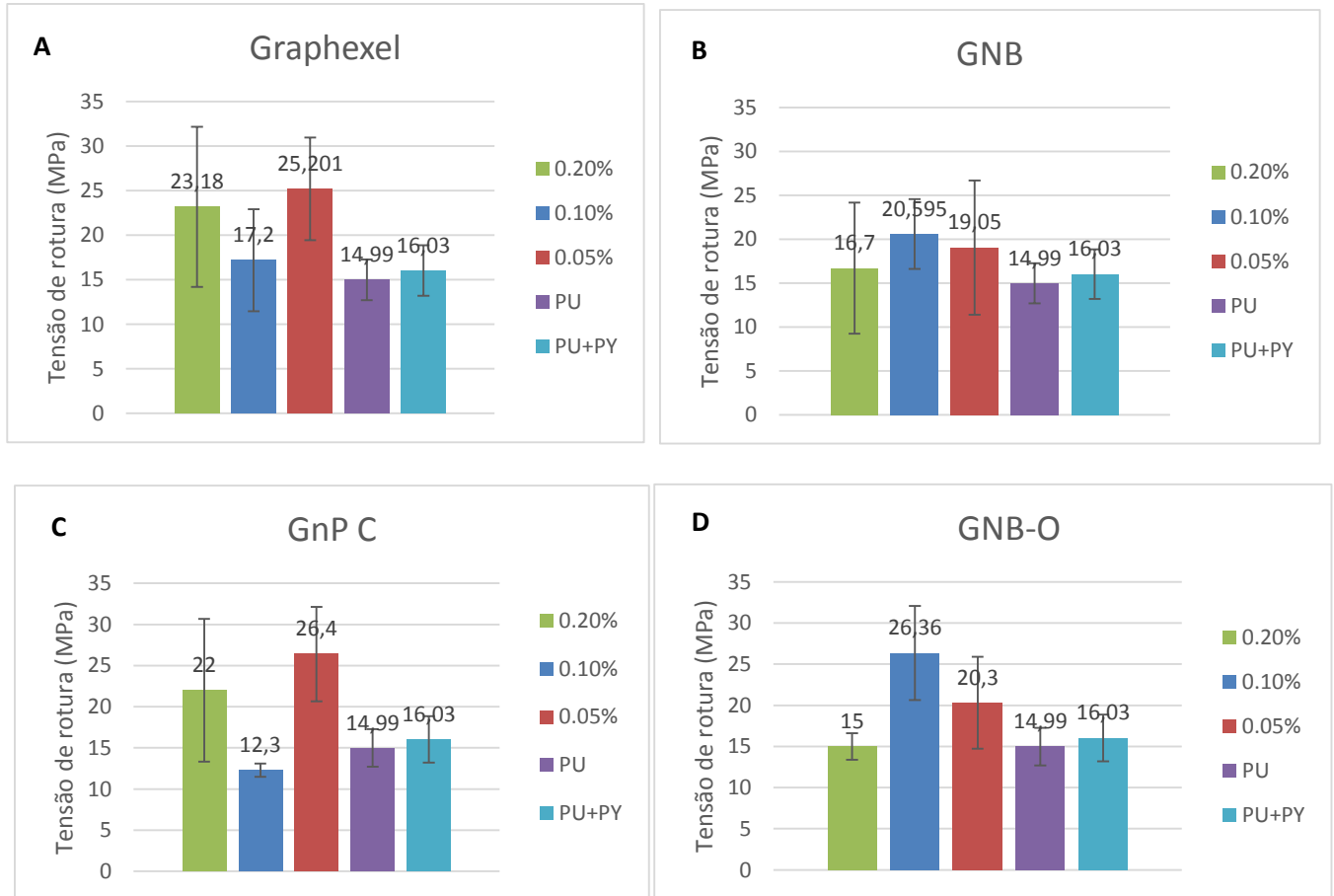


Figura 5. 8 - Tensão de rotura para as três percentagens para a Graphexel A); GNB B); GnP C C) e GNB-O D).

Assim, estes resultados estão de acordo com a bibliografia em relação ao módulo de elasticidade e à deformação, uma vez que quando são adicionadas nanopartículas que são rígidas o módulo e a resistência mecânica aumentam, mas o alongamento final é menor para os nanocompósitos [39].

Resultados e Discussão

- **Módulo de Young dos filmes produzidos pela Técnica Automática**

Na figura 5.9 estão representados os gráficos para o módulo de Young dos filmes produzidos pela técnica automática.

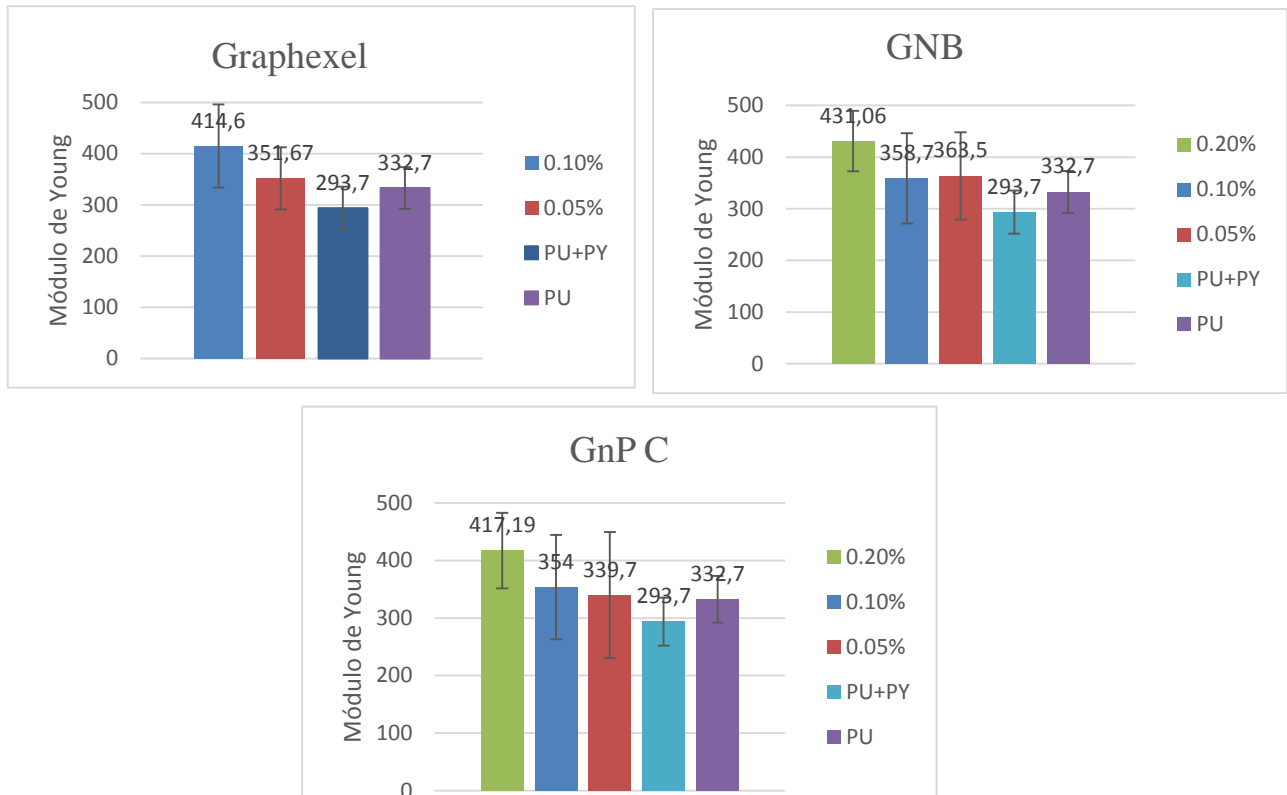


Figura 5. 9 - Módulo de Young para os revestimentos produzidos pela técnica automática para as três grafites.

Relativamente ao módulo de Young, verifica-se que quando se adiciona grafite ao polímero, os filmes tornam-se mais resistentes, para além disso, quanto maior a percentagem, maior o módulo.

Relativamente, ao filme de PU+PY repara-se que o módulo diminui a comparar com os outros filmes, o que se verifica que o tensiativo prejudica o módulo.

Resultados e Discussão

• Tensão de cedência

Na figura 5.10 estão representados os gráficos para a tensão de cedência dos filmes produzidos pela técnica automática.

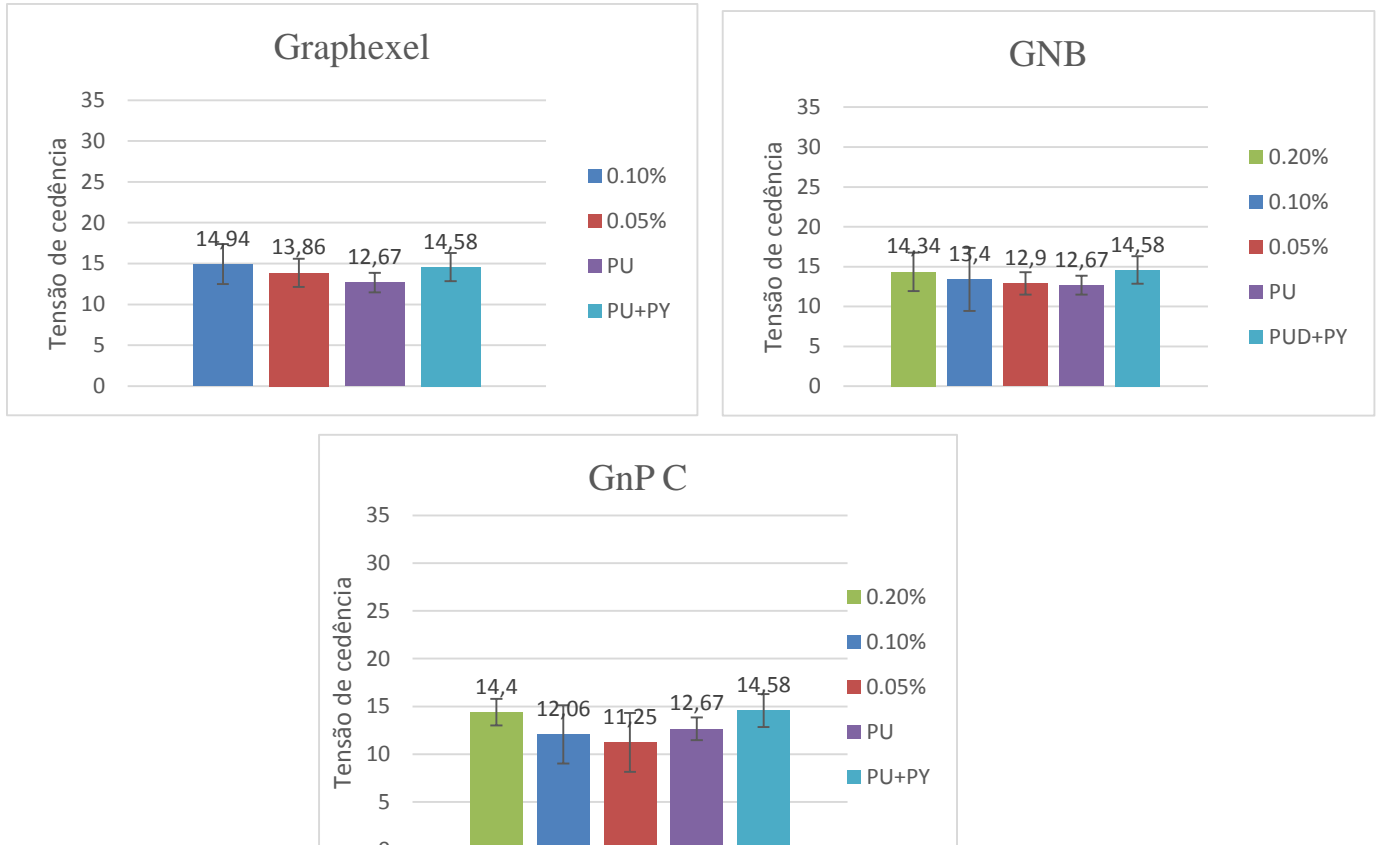


Figura 5. 10 - Tensão de cedência para os revestimentos produzidos pela técnica automática para as três grafites.

Na tensão de cedência, pela observação, da figura 5.10, observa-se que esta também é maior para a maior percentagem incorporada, isto é, 0,2%. No entanto, o PY quando é adicionado ao polímero vai apresentar valores próximos dos nanocompósitos, mas mesmo assim a tensão é melhorada. Entretanto, os filmes de PU e de PU+PY, só foram produzidos pela técnica manual e não por esta, sendo que os valores poderiam ser diferentes, apesar de ser só polímero, mas as espessuras resultantes de cada técnica são diferentes.

Pela comparação das duas técnicas da produção dos filmes, a tensão de cedência é sempre mais baixa quando se utiliza esta técnica.

Resultados e Discussão

• Deformação de Rotura dos filmes produzidos pela técnica Automática

Na figura 5.11 estão representados os gráficos da deformação de rotura para os filmes com diferentes percentagens de grafite incorporada e para os filmes de PU e de PU+PY.

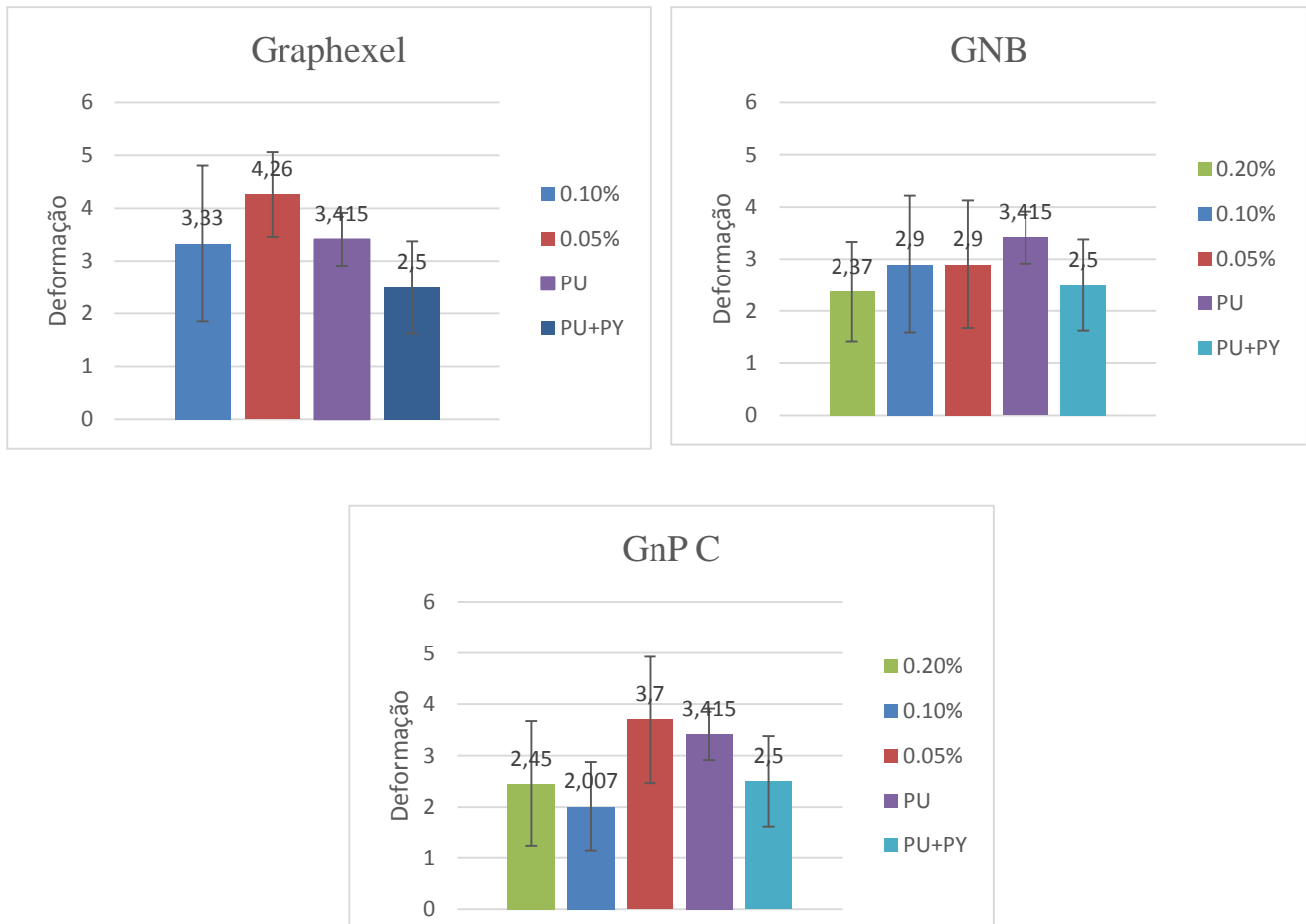


Figura 5. 11 - Deformação para os revestimentos produzidos pela técnica automática para as três grafites.

No que concerne à deformação dos filmes produzidos pela técnica automática, verifica-se que os filmes compósitos deformam mais para a menor percentagem, 0,05%, isto talvez porque existem mais aglomerados e maiores que promovem a rotura, uma vez que a quantidade é menor, apesar que a deformação reduz sempre que se adiciona um material rígido (pouco deformável) a outro muito deformável. No entanto, é para a graphexel que ocorre a maior deformação para a percentagem mais pequena, o que não está de acordo com a literatura, na medida em que esta grafite apresenta o maior tamanho em comparação com as outras e para além disso, são partículas muito rígidas o que promovem uma deformação menor.

No entanto, os filmes produzidos por esta técnica apresentam valores de deformação maiores em relação aos produzidos pela outra.

Resultados e Discussão

Os valores apresentados para os filmes poliméricos e poliméricos com pireno são os produzidos pela técnica de manual, o que seria necessário produzir através da técnica automática.

- **Tensão de rotura dos filmes produzidos pela técnica Automática**

Na figura 5.12 estão representados os gráficos da tensão da rotura dos filmes produzidos pela técnica automática.

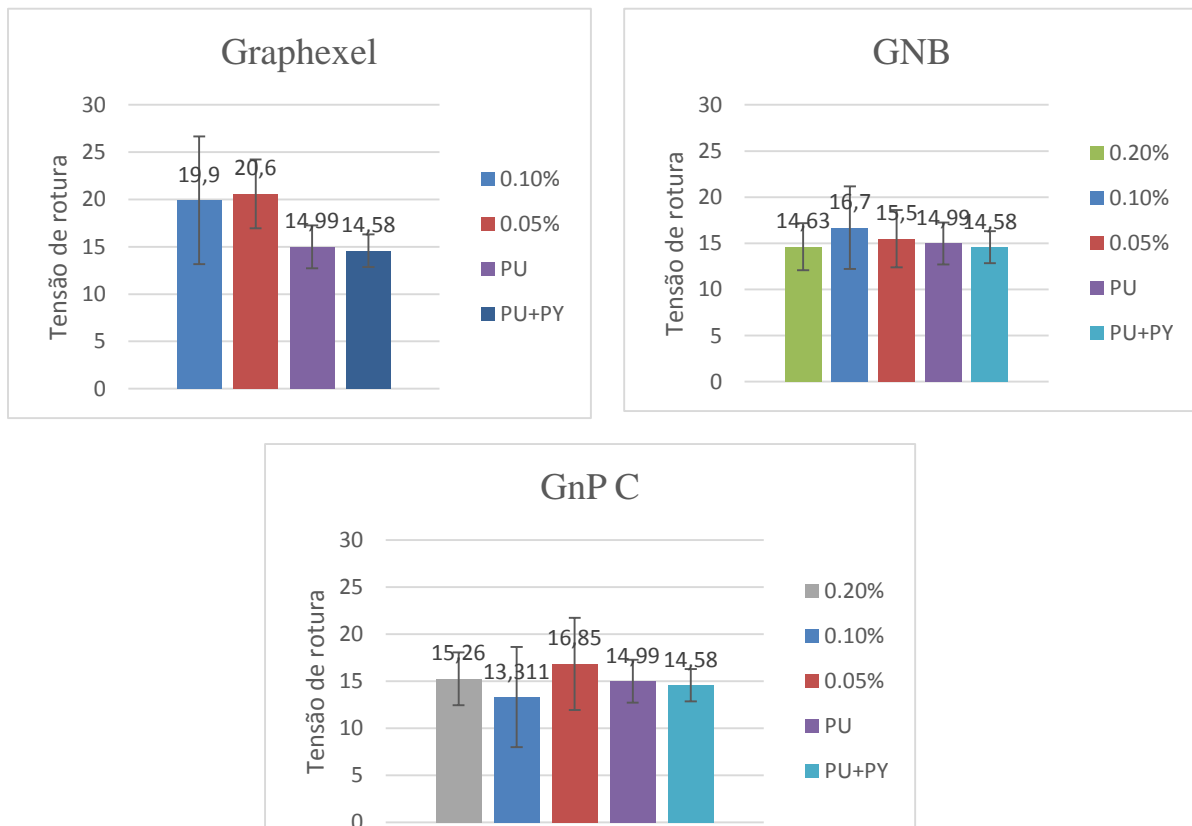


Figura 5. 12 - Tensão de rotura para os revestimentos produzidos pela técnica automática para as três grafites.

No que diz respeito à tensão de rotura, verifica-se que quer para a grafexel quer para a GnP C esta apresenta um valor maior para a menor percentagem, 0,05%. No entanto, é para a percentagem de 0,1% que a GNB apresenta maior valor.

O filme que apresenta uma tensão de rotura maior é a grafexel com 0,05% e para além deste, também o de 0,1%. isto deve-se ao fato, provavelmente, do tamanho de grafite, pois é uma partícula rígida e para além disso, o tamanho e os aglomerados são pontos preferenciais para a rotura do compósito.

Para a técnica de evaporação, os filmes apresentam valores mais elevados, exceto para o filme da GnP C com 0,1%.

Resultados e Discussão

O que se verifica a comparar as duas técnicas é que na técnica manual, os filmes apresentam um desvio padrão maior o que comprova que os filmes não são homogêneos, na medida em que os filmes apresentam comportamento diferente. Assim, a estes erros estão associados defeitos resultantes do processamento e da preparação das amostras para o ensaio de tração.

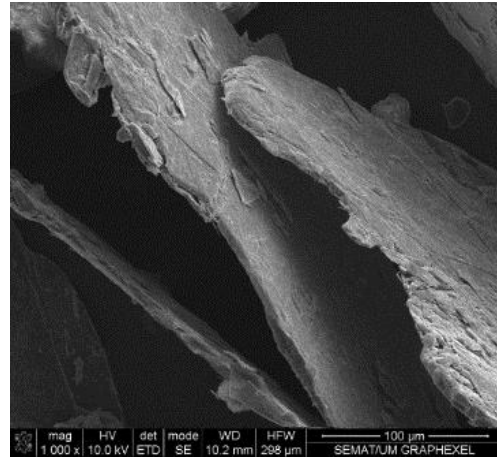
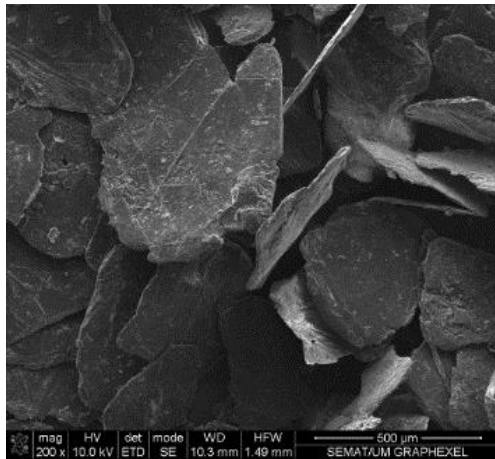
5.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Com o objetivo de observar a distribuição da grafite nos filmes compósitos a nível micrométrico recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento.

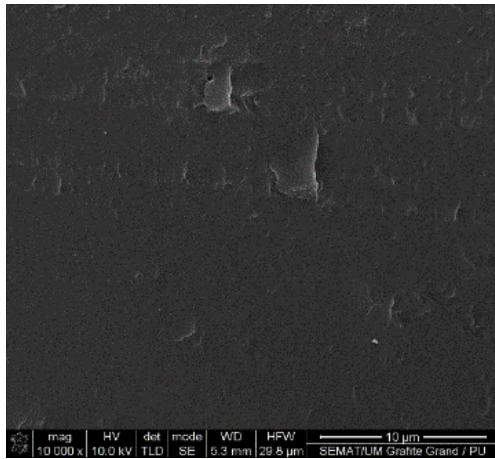
A figura 5.13 A) representa as imagens de SEM da graphexel, a B) e C) estão relacionadas com os revestimentos realizados pela técnica manual, enquanto que D) e E) representam os filmes relativos ao processo automático. As imagens B) e D) têm ampliação igual a 10 000 vezes e C) e E) têm 25 000 vezes. A análise das amostras foi só realizada para os filmes com 0,2% de grafite.

Resultados e Discussão

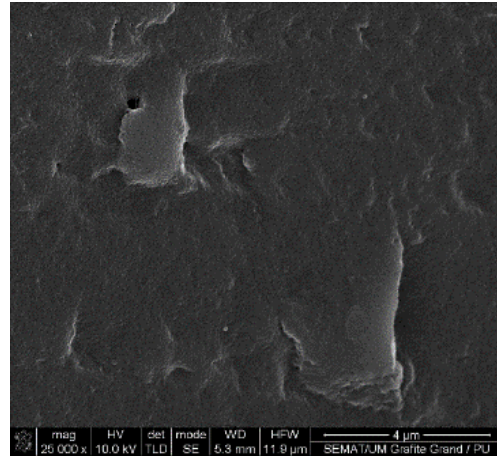
A)



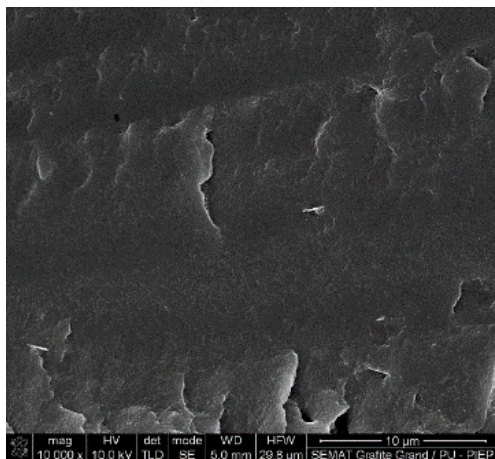
B)



C)



D)



E)

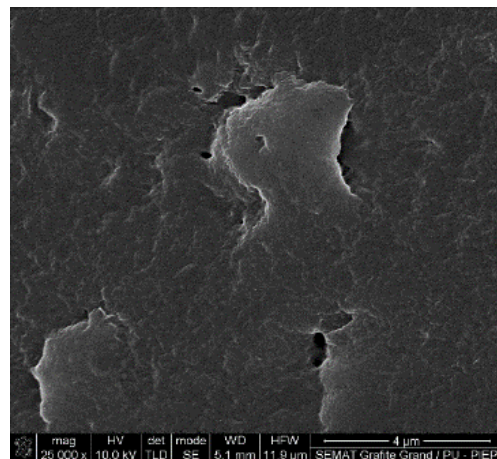


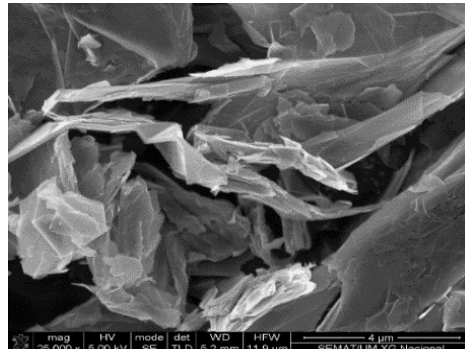
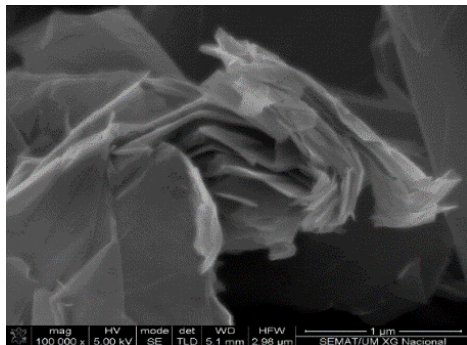
Figura 5. 13 - A) imagens de SEM da graphexel. B) e C) imagens dos revestimentos realizados pela técnica manual. D) e E) imagens relativas ao SEM da graphexel para o processo automático.

Resultados e Discussão

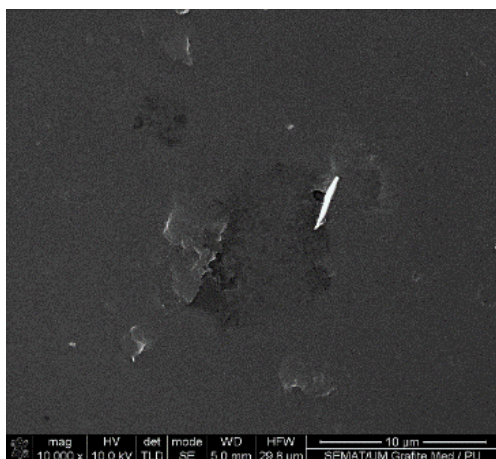
GNB

Na figura 5.14 A), observa-se a grafite, GNB. No entanto, também se verifica que existe alguma exfoliação de grafite.

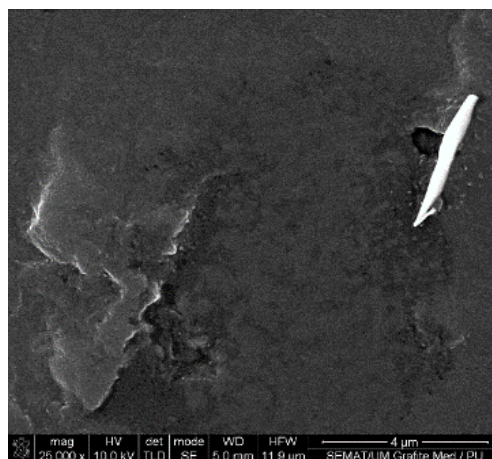
A)



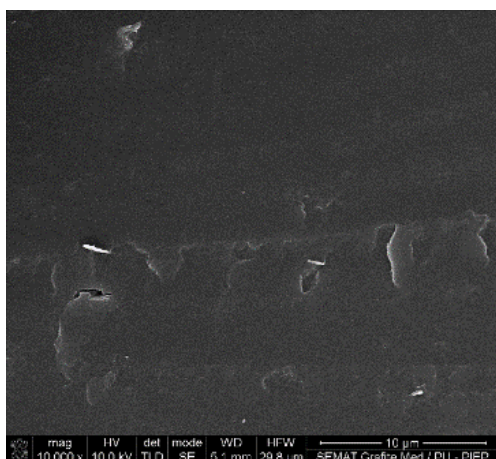
B)



C)



D)



E)

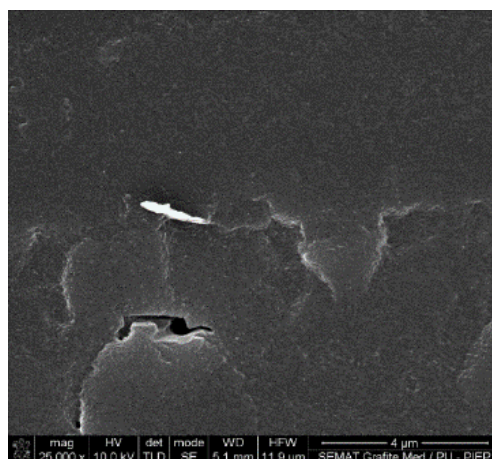


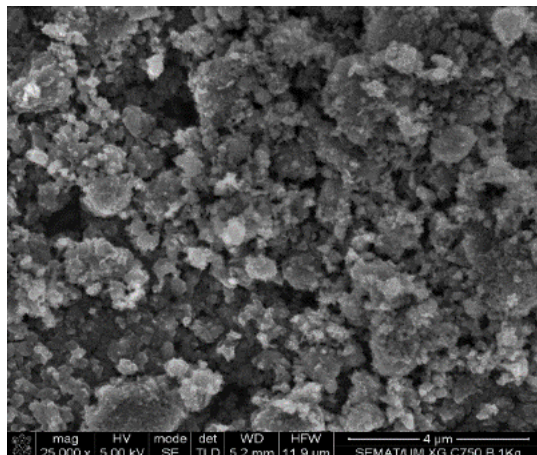
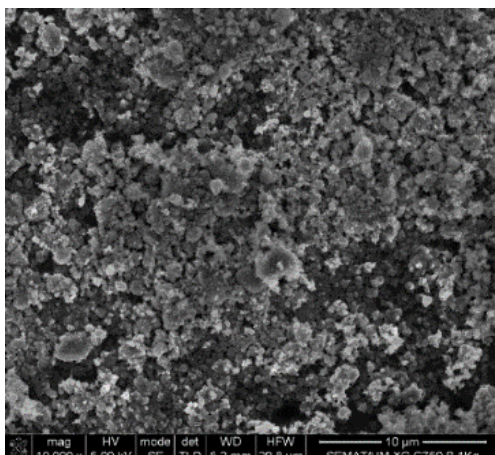
Figura 5. 14 - A imagens de SEM da GNB. B) e C) revestimentos realizados pela técnica manual. D) e E) imagens de SEM dos revestimentos produzidos pelo processo automático.

Resultados e Discussão

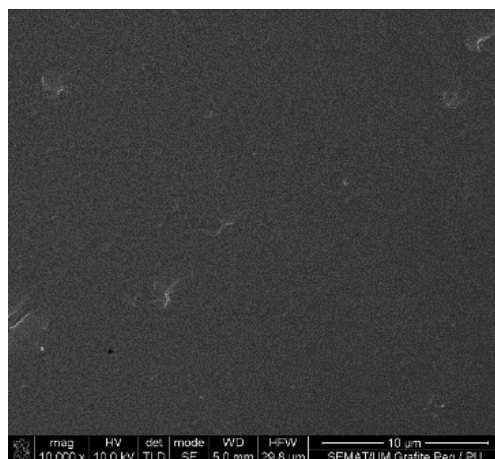
GnP C

Na figura 5.15 A), observa-se a grafite de menor tamanho, GnP C. Nas figuras 5.15 B), C), D) e E) estão representados compósitos, PU com GnP C.

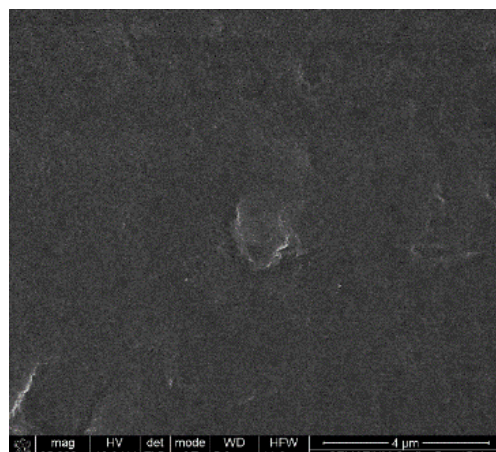
A)



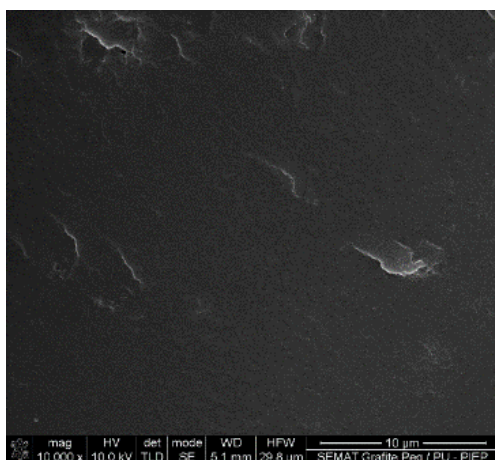
B)



C)



D)



E)

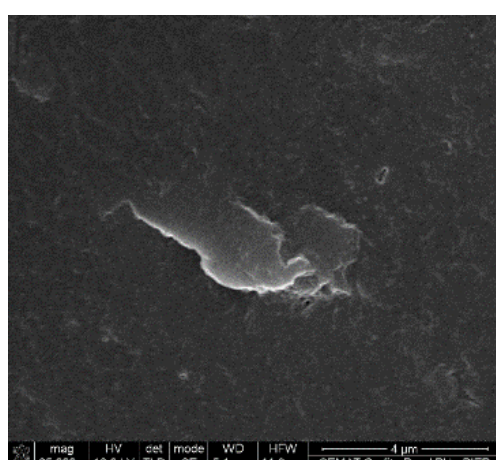


Figura 5. 15 - A imagens de SEM da GnP C. B) e C) revestimentos realizados pela técnica manual. D) e E) imagens de SEM dos revestimentos produzidos pelo processo automático.

Resultados e Discussão

GNB-O

As figuras 5.16 A) e B) representam os revestimentos de GNB-O/PU produzido pela técnica manual.

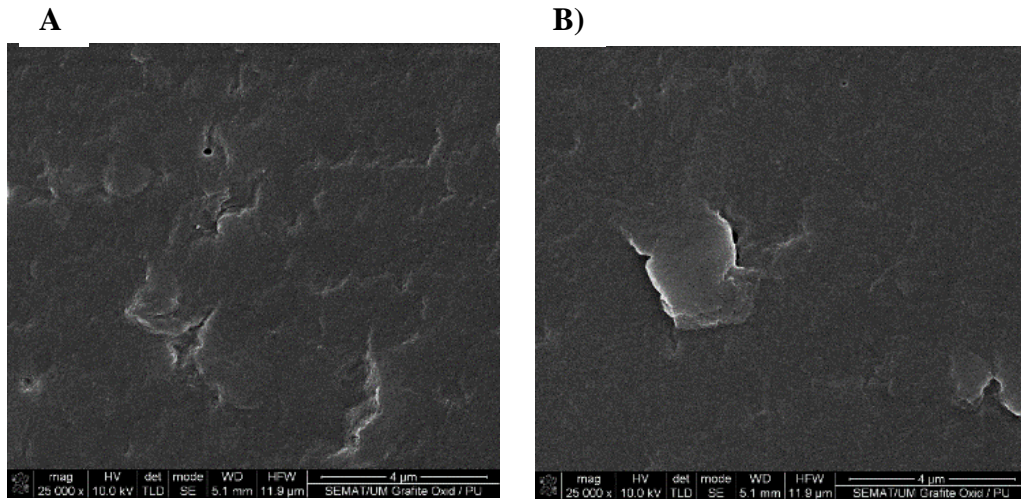


Figura 5. 16 - A) e B) revestimentos realizados pela técnica manual.

Para se estudar a interface entre a matriz polimérica e o material de reforço recorre-se ao SEM, uma vez que permite observar as nanopartículas de reforço. Pela observação das imagens relativamente à graphexel verifica-se que a grafite está bem incorporada na matriz de poliuretano.

Relativamente à GNB, também se averigua que a grafite está bem incorporada na matriz. As imagens da GnP A e B mostram que a grafite está bem incorporada, mas apresenta uma zona mais lisa, ou seja, não se verificam camadas de grafite, em relação às imagens C e D já se observam camadas.

Em relação à grafite oxidada a imagem exibe muitas camadas de grafite e uma má dispersão na matriz.

Atendendo aos resultados, é possível concluir que independentemente da grafite estudada, há uma boa incorporação com o polímero. Para além disso, também é visível que os revestimentos produzidos pela técnica automática apresenta mais defeitos, pois verifica-se a existência de vazios.

Resultados e Discussão

5.4 Ensaios Elétricos

Na tabela 5.3, são apresentados os valores da resistividade para os revestimentos produzidos com diferentes percentagens de grafite. No entanto, na tabela abaixo só estão representados os valores para os filmes produzidos pela técnica manual.

Tabela 5. 3 - Resistividade para as amostras com diferentes percentagens de grafite para o processo manual.

Resistividade ($\Omega \cdot m$)

	Graphexel	GNB	GnP C	GNB-O	PU	PU+PY
0,05%	1,25E+12	2,50E+12	2,00E+12	5,00E+12	1,11E+12	3,33E+12
0,1%	1,25E+12	3,33E+11	3,33E+12	1,00E+12		
0,2%	1,00E+12	2,00E+12	1,67E+12	2,50E+12		

Na tabela 5.3, os valores exibidos dizem respeito à técnica automática da produção de filmes, sendo que estes valores são para os três tipos de grafite para as três percentagens, no entanto o valor da resistividade da graphexel para a percentagem de 0,2% não é apresentado, na medida em que não foi produzido o filme para esta percentagem devido à falta de tensioativo.

Tabela 5. 4 - Resistividade para as amostras com diferentes percentagens de grafite para o processo automático.

Resistividade (Ωm)

	Graphexel	GNB	GnP C	PU
0,05%	1,00E+12	5,00E+12	5,00E+11	3,33E+12
0,1%	1,00E+12	5,00E+11	1,00E+12	
0,2%	—————	2,50E+12	1,00E+12	

O grafeno melhora as propriedades dos compósitos com uma carga baixa e a sua propriedade mais cativante é a alta condutividade elétrica podendo formar compostos poliméricos eletricamente condutores [41].

A condutividade é afetada por diversos fatores tais como: a relação de aspeto das cargas, a dispersão e a alteração da superfície de grafeno. Pela observação das tabelas verifica-se que não há condução elétrica, quer para os revestimentos realizados no

Resultados e Discussão

laboratório quer pelo equipamento de revestimentos, uma vez que as percentagens incorporadas são reduzidas. De modo a obter alguma condução será necessário aumentar a concentração com o objetivo de as cargas entrarem em contacto e criarem um caminho condutor [41]. No entanto, fizeram-se as medições para se averiguar se a presença destas pequenas quantidades tinham alguma influência.

Pela análise das tabelas verifica-se que o PU tem uma resistividade mais baixa do que é reportado na literatura, e igual à dos compósitos, o que poderá estar relacionado com a presença de uma quantidade de água considerável nos filmes podendo estar a definir a resistividade dos filmes.

Tabela 5. 5 - Resistividade das amostras para as diferentes percentagens de grafite (ensaios repetidos).

Resistividade ($\Omega \cdot m$)

	Graphexel	GNB	GnP C	GNB-O	PU	PU+PY
0,05%	6,28E+11	1,25E+12	1,00E+13	2,50E+12	5,56E+11	1,67E+12
0,1%	7,14E+12	1,67E+11	1,67E+12	5E+11		
0,2%	5E+11	1E+12	8,33E+13	1,25E+12		

Os ensaios elétricos para os filmes produzidos pela técnica manual foram repetidos e verificou-se que os valores apresentavam a mesma ordem de grandeza, como se comprova pela tabela 5.5.

Conclusão

Conclusão

Na primeira parte deste estudo, em que o objetivo foi obter a melhor dispersão para cada tipo de grafite estudada, verificou-se que o tempo de ultrassons foi relevante para a preparação das suspensões, sendo que quanto maior o tempo, melhor a dispersão da grafite. No entanto, para a GnP C não são necessários longos tempos, dado que apresenta dimensões menores podendo estar suspensa durante mais tempo na solução, sendo que 2 horas de ultrassons são suficientes. Para o caso das GNB, graphexel e GNB-O, 2 horas não são suficientes, pois estas grafites são de maior dimensão, levando à deposição mais rapidamente, tendo-se por esta razão testado 4 horas e tendo-se verificado que há uma maior dispersão e estabilidade durante mais tempo. Relativamente, ao tensioativo, o PY apresenta melhor comportamento para dispersar a grafite, quando se compara aos dois tipos de perilenos modificados estudados. Quanto à maior concentração de PY estudada, verificou-se, no geral, que ocorre uma melhor dispersão.

Após o estudo da dispersão e se verificar quais as melhores condições, procedeu-se às técnicas de caracterização. No que diz respeito, à caracterização das dispersões, o UV, demonstra a presença de grafite exfoliada nas suspensões de todos os tipos de grafite.

Pela técnica de Raman observou-se que as bandas G e G' estavam presentes para os revestimentos compósitos presentes nas lamelas e, para além disso, verificando-se a exfoliação da grafite. Já na microscopia ótica, a área dos aglomerados é maior, no geral, para a maior percentagem incorporada, 0,2%, tal como o número destes e a média de tamanho. Para além disso, também se verificou que a GNB-O dispersou pior do que a GNB.

Depois da preparação das suspensões com três percentagens mássicas diferentes, produziram-se os filmes com estas, através de duas técnicas que foram comparadas consoante as caracterizações efetuadas. Relativamente, às propriedades mecânicas dos filmes produzidos pela técnica manual, em geral o módulo aumenta quando se aumenta a concentração de grafite, no entanto os revestimentos só com PY e PU mostram que a presença de PY diminui o módulo. A tensão de cedência e a tensão de rotura também aumentam com a incorporação de grafite, mas a deformação diminui. Pela comparação do módulo e da tensão de cedência dos revestimentos produzidos pelas duas técnicas, verificou-se que estes são mais baixos para os filmes produzidos pela técnica automática. No caso da deformação, os filmes produzidos por esta técnica apresentam uma maior deformação quando comparada com a técnica manual, mas a tensão de rotura já é mais

Conclusão

baixa. Pela técnica de TGA, também se verificou que não havia diferenças na decomposição térmica do PU quando era incorporada grafite, para os revestimentos produzidos por uma técnica ou por outra. Em relação à técnica manual, observou-se pelas curvas de TGA que quanto maior a percentagem de grafite incorporada maior é a massa de resíduo percentual, geralmente.

Pela análise das imagens de SEM, observou-se que a grafite está bem incorporada na matriz para qualquer um dos materiais. No entanto, quando se comparam as duas técnicas de produção de filmes através do SEM, verifica-se que os filmes produzidos pela técnica automática têm mais defeitos, uma vez que se observou mais buracos.

Quanto aos ensaios elétricos, dado que a quantidade de grafite incorporada é baixa, os filmes não apresentaram condutividade e para além disso, a técnica de produção de filmes não influenciou no resultado dos ensaios elétricos.

Trabalhos Futuros

Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros seria interessante estudar o potencial de outros tensioativos no comportamento da dispersão e também aumentar a concentração em massa de grafite, com o objetivo de tornar o PU condutor, no entanto a concentração teria de ser adequada, uma vez que as propriedades elétricas são importantes, mas a resistência mecânica também é imprescindível. Ainda, em relação aos ensaios elétricos, deveria apostar-se noutro equipamento, dado que as medições não são consistentes.

Relativamente, à produção dos revestimentos, seria necessário produzir revestimentos de PU e de PU com PY, para permitir fazer a comparação destes com a outra técnica, dado que as espessuras resultantes são diferentes, o que altera as propriedades mecânicas finais. Para além disso, também seria interessante utilizar outras técnicas de produção de revestimentos, com a finalidade de se verificar se a resistência do revestimento é alterada.

Bibliografia

Bibliografia

- [1] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. R. R. S. Chen, S. T. ., A. I. A. Nguyen e R. K. & B. L. C. Prud'Homme, "FUNCTIONALIZED GRAPHENE SHEETS FOR POLYMER NANOCOMPOSITES," em *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 327 - 331, 2008.
- [2] T. Kuila, J. H. Lee, S. Bose, A. Mishra, P. Khanra e N. Hoon, "CHEMICAL FUNCTIONALIZATION OF GRAPHENE AND ITS APPLICATIONS," *Progress in Materials Science*, vol. 57, p. 1061–1105, 2012.
- [3] I. P. M. Fernandes, "DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO E POLIURETANO-UREIA. CONCEPÇÃO DO PRODUTO E METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO," *Tese de Mestrado*, Instituto Politécnico de Bragança, 2008.
- [4] É. C. A. Leite, "DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO COMO MATERIAL BASE PARA O DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS DE LIBERTAÇÃO CONTROLADA DE CETOPROFENO," *Tese de Mestrado*, Instituto politécnico de Bragança, 2013.
- [5] J. C. Gonçalves, "ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE NANOTUBOS DE CARBONO NAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS DE POLIURETANO," *Tese de Mestrado*, Universidade do Minho, 2013.
- [6] L. M. Pastrana-Martíne, S. Morales -Torres, H. T. Gomes e A. M. Silva, "NANOTUBOS E GRAFENO: OS PRIMOS MAIS JOVENS NA FAMÍLIA DO CARBONO!," *Química*, vol. 128, pp. 21-27, 2013.
- [7] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. K. Hoon, S. Bose e J. H. Lee, "RECENT ADVANCES IN GRAPHENE BASED POLYMER COMPOSITES," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 1350-1375, 2010.
- [8] X. Cui, C. Zhang, R. Hao e Y. Hou, "LIQUID-PHASE EXFOLIATION, FUNCTIONALIZATION AND APPLICATIONS OF GRAPHENE," *Nanoscale*, vol.3, pp. 2118-2126, 2011.
- [9] J. N. Coleman, "LIQUID EXFOLIATION OF DEFECT-FREE GRAPHENE," *Accounts of chemical research*, vol. 46, pp. 14-22, 2012.
- [10] J. Texter, "GRAPHENE DISPERSIONS," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 19, p. 163–174, 2014.
- [11] J.-H. Jang, D. Rangappa, Y.-U. Know e I. Honma, "DIRECT PREPARATION OF 1-PSA MODIFIED GRAPHENE NANOSHEETS BY SUPERCRITICAL FLUIDIC EXFOLIATION AND ITS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES," *Journal of Materials Chemistry*, vol 21, pp. 3462-3466, 2011.

Bibliografia

- [12] K. Hu, D. Kulkarni, I. Choi e V. Tsukruk, "GRAPHENE-POLYMER NANOCOMPOSITES FOR STRUCTURAL AND FUNCTIONAL APPLICATIONS," *Progress in Polymer Science*, vol.39, pp. 1934-1972, 2014.
- [13] P. N. Khanam e D. a. A.-M. M. Ponnammam, "ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENE POLYMER NANOCOMPOSITES," em *Springer Series on Polymer and Composite Materials*, India , pp. 25-47, 2015.
- [14] S. Kuester, "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(ESTIRENO-B-ETILENO-RAN-BUTILENO-B-ESTIRENO) COM GRAFITE EXPANDIDO: ESTUDO COMPARATIVO COM COMPÓSITOS CONTENDO NEGRO DE FUMO CONDUTOR" *Tese de Mestrado*, Florianópolis, 2013.
- [15] N.-W. Wu, J. Zhang, X.-D. Xu e H.-B. Yang, "DESIGN AND PREPARATION OF ETHYNYL-PYRENE MODIFIED PLATINUM-ACETYLIDE GELATORS AND THEIR APPLICATION IN DISPERSION OF GRAPHENE," *Chem Commun*, vol. 50, pp. 10269-10272, 2014.
- [16] K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang e J. Yang , "THE CHEMISTRY OF GRAPHENE" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 2277-2289, 2010.
- [17] T. K. Das e S. Prusty, "RECENT ADVANCES IN APPLICATIONS OF GRAPHENE," *International Journal of Chemical Sciences and Applications* , vol. 4, pp. 39-55, 2013.
- [18] B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. Potts e R. Ruoff, "GRAPHENE AND GRAPHENE OXIDE: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3906-3924, 2010.
- [19] Y. Su., V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim e R. R. Nair, "IMPERMEABLE BARRIER FILMS AND PROTECTIVE COATINGS BASED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE," em *Nature Communications*, pp. 1-10, 2014.
- [20] M. Cai, D. Thorpe, D. Adamson e H. Schniepp, "METHODS OF GRAPHITE EXFOLIATION," *Journal of Materials*, vol. 22, pp. 24992-25002, 2012.
- [21] H. Kim, A. A. Abdala e C. W. and Macosko, "GRAPHENE/POLYMER NANOCOMPOSITES," *Macromolecules Perspective*, vol. 43, p. 6515-6530, 2010.
- [22] A. Ciesielski e P. Samori, "GRAPHENE VIA SONICATION ASSISTED LIQUID-PHASE EXFOLIATION," *Chemical Society Reviews* , vol. 43, pp. 381-398, 2014.
- [23] Georgakilas e Vasilios, "FUNCTIONALIZATION OF GRAPHENE", Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, 2014.
- [24] B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts e R. S. Ruoff, "GRAPHENE AND GRAPHENE OXIDE: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS," *Advanced Materials*, vol. 22, p. 3906-3924, 2010.
- [25] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas , A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff , "SYNTHESIS OF GRAPHENE-BASED NANOSHEETS VIA CHEMICAL REDUCTION OF EXFOLIATED GRAPHITE OXIDE," *Carbon* , vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.

Bibliografia

- [26] H. J. Salavagione, G. Martínez e G. Ellis, "GRAPHENE-BASED POLYMER NANOCOMPOSITES," *Spanish National Research Council*, pp. 170-192, 2011.
- [27] R. F. G. Fernandes Pereira, "INTERACÇÕES ENTRE IÕES METÁLICOS E SURFACTANTES ANIÓNICOS," *Tese de Douturamento*, Universidade de Coimbra, 2011.
- [28] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg e J. N. Coleman, "LIQUID PHASE PRODUCTION OF GRAPHENE BY EXFOLIATION OF GRAPHITE IN SURFACTANT/WATER SOLUTIONS," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 3611-3620, 2009.
- [29] Z. Sun, J. Masa, Z. Liu, W. Schuhmann e M. Muhler, "HIGHLY CONCENTRATED AQUEOUS DISPERSIONS OF GRPHENE EXFOLIATED BY SODIUM TAURODEOXYCHOLATE: DISPERSION BEHAVIOR AND POTENCIAL APPLICATION AS A CATALYST SUPPORT FOR THE OXYGEN-REDUCTION REACTION," *Chemistry a European Journal*, vol. 18, pp. 6972-6978, 2012.
- [30] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De e J. N. Coleman, "HIGH-CONCENTRATION, SURFACTANT-STABILIZED GRAPHENE DISPERSIONS," *ACS NANO*, vol. 4, p. 3155–3162, 2010.
- [31] H. Yang, Y. Hernandez, A. Schlierf, A. Felten, A. Eckmann, S. Johal, P. Louette, J. Pireaux, X. Feng, K. Muellen, V. Palermo e C. Casiraghi, "A SIMPLE METHOD FOR GRAPHENE PRODUCTION BASED ON EXFOLIATION OF GRAPHITE IN WATER USING 1-PYRENESULFONIC ACID SODIUM SALT," *Carbon (2013)*, vol. 53, pp. 357-365, 2013.
- [32] A. Schlierf, H. Yang, E. Gebremedhn, E. Treossi, L. Ortolani, L. Chen, A. Minoia, V. Morandi, P. Samori, C. Casiraghi, D. Beljonne e V. Palermo, "NANOSCALE INSIGHT INTO THE EXFOLIATION MECHANISM OF GRAPHENE WITH ORGANIC DYES: EFFECT OF CHARGE, DIPOLE AND MOLECULAR STRUCTURE," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 4205-4216, 2013.
- [33] D. Parviz, S. Das, H. T. Ahmed, F. Irin, S. Bhattacharia e M. J. Green, "DISPERSIONS OF NON-COVALENTLY FUNCTIONALIZED GRAPHENE WITH MINIMAL STABILIZER," *ACS Nano*, vol. 6, p. 8857–8867, 2012.
- [34] A. Viinikanoja, J. Kauppi, P. Damlin, E. Makila, J. Leiro, T. Aaritalo e J. Lukkari, "INTERACTIONS BETWEEN GRAPHENE SHEETS AND IONIC MOLECULES USED FOR THE SHEAR-ASSISTED EXFOLIATION OF NATURAL GRAPHITE," *Carbon 68 (2014)*, pp. 195-209, 2014.
- [35] D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis e E. Kymakis, "DISPERSION BEHAVIOUR OF GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 430, p. 108–112, 2014.
- [36] E. M. Giroto e I. A. Santos, "MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC EM SÓLIDOS: COMO EFETUÁ-LAS CORRETAMENTE," *Quimica Nova*, vol. 25, pp. 639-647, 2002.
- [37] A. Jorio, "NANOMETROLOGY, RAMAN SPECTROSCOPY IN GRAPHENE-BASED SYSTEMS: PROTOTYPES FOR NANOSCIENCE AND NANOMETROLOGY," *International Scholarly Research Network*, pp. 1-13, 2012.
- [38] P. Instruments, "RAMAN SPECTROSCOPY BASICS," pp. 1-5.

Bibliografia

- [39] K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi e V. V. Tsukruk, "GRAPHENE-POLYMER NANOCOMPOSITES FOR STRUCTURAL AND FUNCTIONAL APPLICATIONS," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, p. 1934–1972, 2014.
- [40] K. Spanos, S. Georgantzinos e N. Anifantis, "MECHANICAL PROPERTIES OF GRAPHENE NANOCOMPOSITES: A MULTISCALE FINITE ELEMENT PREDICTION," *Composite Structures*, vol. 132, p. 536–544, 2015.
- [41] P. N. Khanam, D. Ponnammam e M. and AL-Madeed, "ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENE POLYMER NANOCOMPOSITES," em *Springer Series on Polymer and Composite Materials*, vol. VI, India, 2015, pp. 25-47.
- [42] J. P. N. Pereira, "EFEITO PIEZORESISTIVO EM POLÍMEROS CONDUTORES EM SUBSTRATO FLEXÍVEL," *Tese de Mestrado*, Universidade do Minho, 2009.
- [43] D. University of California, "METALLICALLY ELECTRICALLY CONDUCTIVE SI-TI-C-N CERAMICS," 2009-2010.

Anexos



xGNP®

TECHNICAL DATA SHEET

xGNP® Graphene Nanoplatelets

A unique carbon nonomaterial with multifunctional properties

xGNP® Graphene Nanoplatelets are ultrathin particles of graphite that can also be thought of as short stacks of graphene sheets made through a proprietary manufacturing process. We produce several grades and sizes with thickness ranging from 1 to 20 nanometers and width ranging from 1 to 50 microns.

The unique size and platelet morphology of **xGNP® Graphene Nanoplatelets** makes these particles especially effective at providing **barrier properties**, while their pure graphitic composition makes them excellent electrical and **thermal conductors**. Unlike many other additives, **xGNP® Graphene Nanoplatelets** can improve **mechanical properties** such as stiffness, strength, and surface hardness of the matrix material.

xGNP® Graphene Nanoplatelets are compatible with almost all polymers, and can be an active ingredient in inks or coatings as well as an excellent additive to plastics of all types. Our unique manufacturing processes are **non-oxidizing**, so our material has a pristine graphitic surface of sp² carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity.

Available as bulk powder or in dispersions:

xGNP® bulk dry powder

- Grade C
- Grade H
- Grade M

xGNP® dispersions

- Aqueous
- IPA
- Organic solvents
- Resins and custom

Potential applications include:

- Ultracapacitor electrodes
- Anode materials for lithium-ion batteries
- Conductive additive for battery electrodes
- Electrically conductive inks
- Thermally conductive films and coatings
- Additive for lightweight composites
- Films or coatings for EMI shielding
- Substrate for chemical and biochemical sensors
- Barrier material for packaging
- Additive for super-strong concrete
- Additive for metal-matrix composites

www.xgsciences.com

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

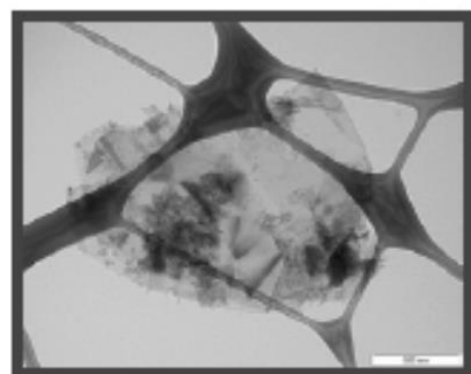
Email: info@xgsciences.com





xGnP® Grade C Product Characteristics

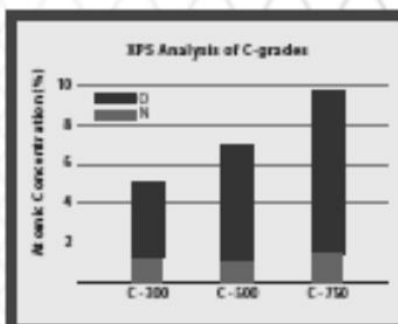
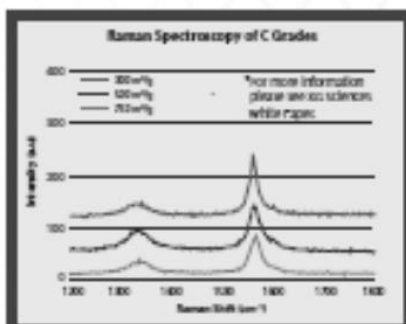
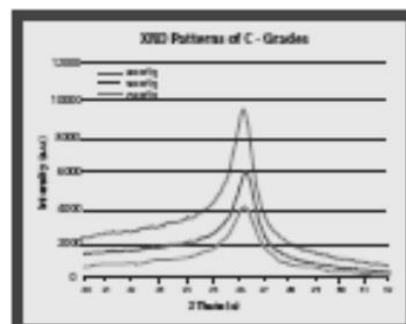
xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade C** particles typically consist of aggregates of sub-micron platelets that have a particle diameter of less than two microns and a typical particle thickness of a few nanometers, depending on the surface area. **Grade C** particles can be ordered with average surface areas of **300, 500 and 750 m²/g**.



Characteristics of Bulk Powder

Appearance	Black granules
Bulk Density	0.2-0.4 g/cc
Relative Gravity	2-2.25 g/cc

**Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carbonyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds. These functional groups are present on the edges of the particles and their wt% varies with particle size.*



XG Sciences believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP® from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested. Product literature and safety data sheets should be consulted prior to use. Please contact XG Sciences or visit www.xgsciences.com for the most current technical information.

XG sciences
THE MATERIAL DIFFERENCE

www.xgsciences.com
Phone: +01.517.703.1110
Fax: +01.517.703.1113

General Inquiries: info@xgsciences.com
Sales Inquiries: sales@xgsciences.com
Korean Sales: sales@xgsciences.com.kr



ANEXO II- Ficha técnica da GNB

Nacional de Grafite Ltda.

Micrograf® HC11

Natural Crystalline Graphite

		Valores Garantidos	Guaranteed Values	
	Unid.		Min.	Max.
Carbono - Perda ao Fogo	(%)	Carbon - Loss on ignition	99,5	
Cinzas	(%)	Ash content		0,5
Umidade	(%)	Moisture content		0,5

Granulometria - laser		Sizing - laser	
d ₅₀	(µm)		11,0

Embalagens	Packing
Bags	4 kg
Pallets	160 kg
Big Bags	--

Rev.: 01 Pag.: 1/1

Data: 01/04/15

É recomendado testar as amostras, uma vez que os resultados podem divergir devido a diferentes metodologias.

Documento controlado quando disponível no site www.grafita.com ou na intranet da Nacional de Grafite

We strongly recommend, sample trial since results may diverge due to different methodologies

The document is controlled when available at www.grafita.com or Nacional de Grafite's Intranet

Gerente de Gestão da Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento.

Nome: Antônio Sérgio do Souza.

Função: Gerente GQ&D.

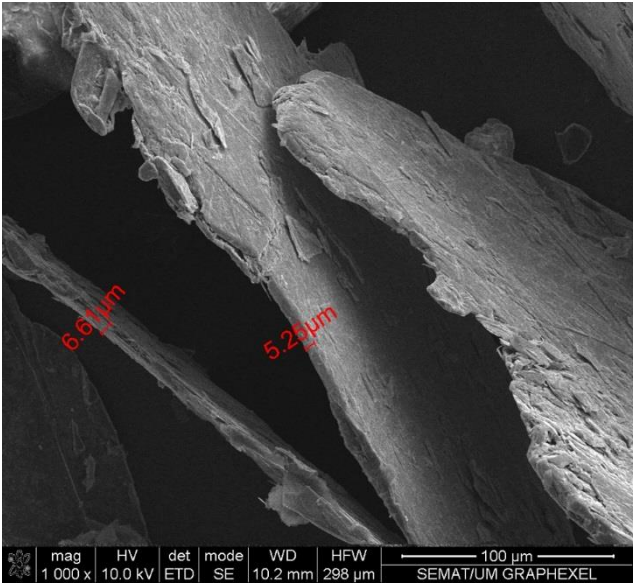
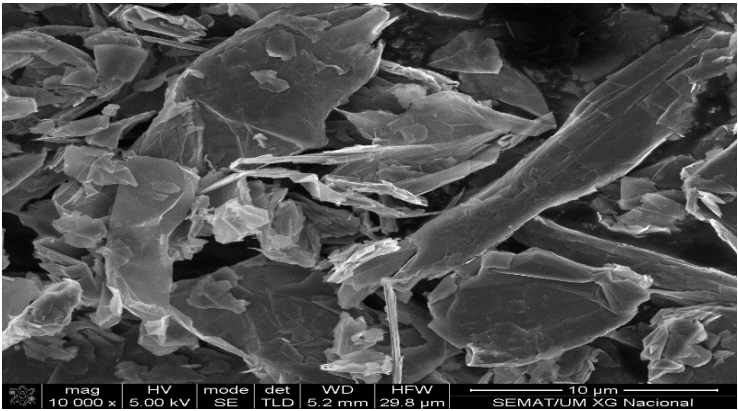
Assinatura:

Alteração: Campo aprovação.

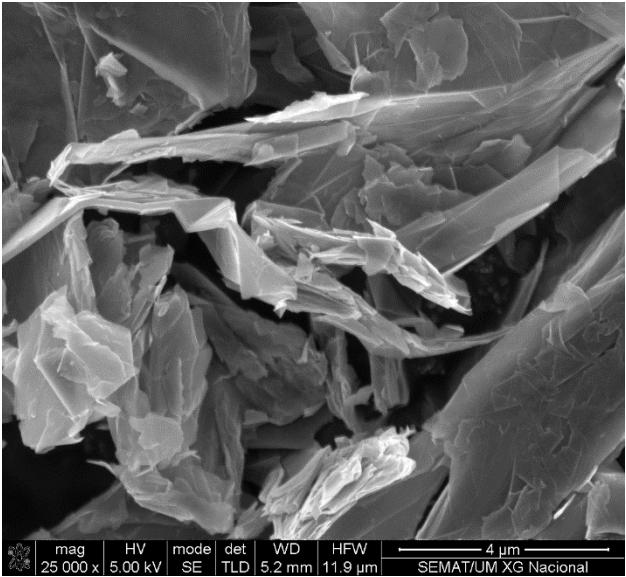
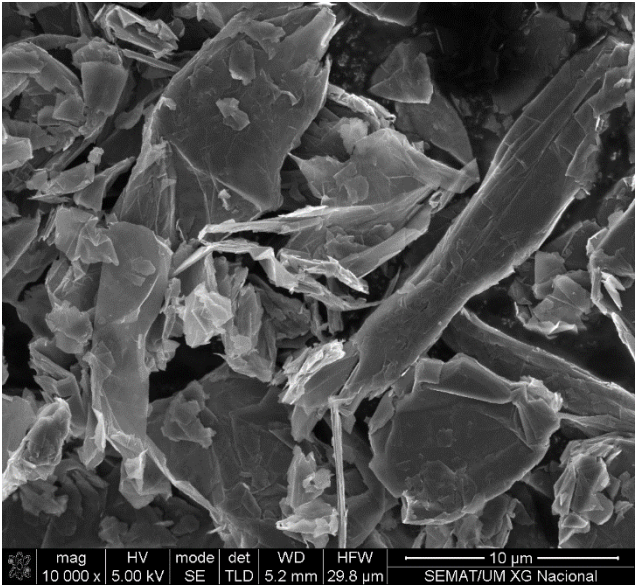
Nacional de Grafite Ltda. Av. Paulista, 480 - 11º andar - Cep: 01310-804 - São Paulo/SP - Brasil - tel.: +55 11 3289-1322 - fax: +55 11 3289-7835 - www.grafita.com

ANEXO III- Imagens de SEM da graphexel e da GNB

Graphexel



GNB



ANEXO IV- Ficha técnica da PUD

SAFETY DATA SHEET		Page 1	
ICO-THANE 10		Revised edition no. 1	
Date: 10/11/2012		Supersedes: 0000	
904536R		904536R	
SECTION 1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking			
1.1. Product identifier Trade name: ICO-THANE 10 Type of product: Mixture 1.2. Relevant identified uses of the substance/mixture and uses advised against Sector of use category: SOL industrial uses, form of substances as such or in preparations - at industrial sites SO-70: Formulation (mixing) of preparations in new packaging (excluding alloys) Use: Turbine exhausters Rope & textile industry 1.3. Details of the supplier of the safety data sheet Company identification: Fire producer 1.4. Emergency telephone number +32 (0)70 245 245			
SECTION 2. Hazard identification			
2.1. Classification of the substance/mixture Classification: EC 07/548 or EC 100045 Not dangerous according to EU Directive 609/59/EEC Hazard Class and GHS/CLP/CLP: Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP) Not dangerous according to Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP) 2.2. Label elements Labeling: EC 07/548 or EC 100045 No GHS labelling required Labeling Regulation (EC) 1272/2008 (CLP) No GHS labelling required • Precautionary statements General: P100 - Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practices 2.3. Other hazards No specific dangers known, if the regulations for storage and handling are observed			
SECTION 3. Composition/information on ingredients			
3.1. Substances Not applicable 3.2. Mixtures Not classified in dangerous mixture			
SECTION 4. First aid measures			
4.1. Description of first aid measures • Inhalation: Avoid all unnecessary exposure. Assume typical breathing. Obtain medical attention if breathing difficulty persists. Remove affected clothing and wash all exposed skin area with mild soap and water. Followed by warm water rinse. Seek medical attention if a effect of irritation develops. • Eye contact: In case of eye contact, immediately rinse with clean water for 20-30 minutes. Obtain medical attention if pain, burning, stinging, tears or redness persists. • Ingestion: Rinse mouth. Seek medical attention if it affects digestion. 4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed See heading 11 4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed Treat symptomatically			
SECTION 5. Firefighting measures			
5.1. Extinguishing media Dry chemical, Foam, Powder, Carbon dioxide 5.2. Special hazards arising from the substance or mixture No specific dangers known, if the regulations for storage and handling are observed 5.3. Advice for firefighters Wear self-contained breathing apparatus, rubber boots and thick rubber gloves. Exercise caution when fighting any chemical fire. Special precautions: Apply water spray or fog to cool nearby equipment. Surrounding fire			
SECTION 6. Accidental release measures			
6.1. Personal protection, protective equipment and emergency procedures Wear appropriate personal protective equipment (See section 8) Avoid inhalation of vapors and contact with eyes, skin and clothing. Evaluate immediately the contaminated areas and ensure adequate ventilation			
S.A. GOWI n.v. Leuvensesteenweg 8 30011 Drogen Bepo-Belgium TEL: +32 (0)3 282 34 28 FAX: +32 (0)3 282 34 76 info@gowi.com http://www.gowi.com		In case of emergency: +32 (0)70 245 245	

SECTION 6: Accidental release measures (continued)

6.1. Environmental precautions

Prevent entry to sewers and public waters.
Notify authorities if product enters sewers or public waters.

6.2. Methods and material for containment and clean-up

After spillage and/or leakage
Use appropriate container to avoid environmental contamination. Data for recovery in solvent with appropriate material. Clean up any spills as soon as possible, using appropriate material to collect it. Use suitable disposal containers.
Spill and leak may be repaired.



6.3. Reference to other sections

For personal protection see section 8.
For disposal of the waste product, see section 13.

SECTION 7: Handling and storage

7.1. Precautions for safe handling

General
Handling

Avoid all unnecessary inroads.
Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practices. Wear appropriate personal protective equipment. (See section 8).

Wash hands and other exposed areas with mild soap and water before eating, drinking, smoking and when leaving work.



Min. and max. values

Ensure prompt removal from eyes, skin and clothing.
When using, do not eat, drink or smoke.

Protect from freezing.

Personal protection

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Storage

Keep container closed when not in use. Store in dry, well-ventilated area. Do not store in combustible material.
This material may require prolonged storage or by refrigeration.



Store between 5 °C and 25 °C.

Storage 11

7.3. Specific end uses

See heading 1 (1.2)

8.1. GOVO n.v.

Leuvenweg 8, 3001 Drogen Beld-Bequaert-Begijn
Tel.: +32 (0)2 262 54 90
Fax: +32 (0)2 262 54 75
info@govo.com
http://www.govo.com

In case of emergency: +32 (0)2 262 54 95

SECTION 6: Exposure controls/personal protection

6.1. Control parameters

Limitation of time or the product and not available.

6.2. Exposure limits

Personal protection

Respiratory protection

Hand protection

Eye protection

Ingestion

When using, do not eat, drink or smoke.

Wash hands and other exposed areas with mild soap and water before eating, drinking, smoking and when leaving work.

Emergency eye wash facilities should be available in the immediate vicinity of any potential exposure.

Industrial hygiene

Physical and chemical properties

8.1. GOVO n.v.

Leuvenweg 8, 3001 Drogen Beld-Bequaert-Begijn
Tel.: +32 (0)2 262 54 90
Fax: +32 (0)2 262 54 75
info@govo.com
http://www.govo.com

In case of emergency: +32 (0)2 262 54 95



SAFETY DATA SHEET

ICO-THANE 10

Page: 2

Revised edition no.: 1

Date: 15/11/2012

Supersedes: 0500

904536R



SECTION 15. Regulatory information (continued)

No Chemical Safety Assessment has been carried out.

SECTION 16. Other information

Training advice	Instruct personnel about the product's risk, its precautions and measures to be taken in case of emergency.
Further information	Revision - See *
Revision	1
Print date	7 / 10 / 2012

DISCLAIMER OF LIABILITY

The information in this SDS was obtained from sources which we believe are reliable. However, the information is provided without any warranty, express or implied, regarding its correctness. The conditions or methods of handling, storage, use or disposal of the product are beyond our control and may be beyond our knowledge. For this and other reasons, we do not assume responsibility and expressly disclaim liability for loss, damage or expense arising out of or in any way connected with the handling, storage, use or disposal of the product. This MSDS was prepared and is to be used only for this product. If the product is used as a component in another product, this MSDS information may not be applicable.

The contents and format of this SDS are in accordance with REGULATION (EC) No 453/2010 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL.

End of document

ANEXO V- Tabela da espectroscopia de Raman

RAMAN DATA AND ANALYSIS

Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring

The Raman scattering technique is a vibrational molecular spectroscopy which derives from an inelastic light scattering process. With Raman spectroscopy, a laser photon is scattered by a sample molecule and loses (or gains) energy during the process. The amount of energy lost is seen as a change in energy (wavelength) of the irradiating photon. This energy loss is characteristic for a particular bond in the molecule. Raman can best be thought of as producing a precise spectral fingerprint, unique to a molecule or indeed and individual molecular structure. In this respect it is similar to the more commonly found FT-IR spectroscopy. However, unlike FT-IR, there are a distinct number of advantages when using Raman.

- Raman can be used to analyse aqueous solutions since it does not suffer from the large water absorption effects found with FT techniques.
- The intensity of spectral features in solution is directly proportional to the concentration of the particular species
- Raman spectra are generally robust to temperature changes
- Raman requires little or no sample preparation. It does not need the use of Nujol, or KBr matrices and is largely unaffected by sample cell materials such as glass.
- The use of a Raman microscope such as the LabRAM provides very high level of spatial resolution and depth discrimination, not found with the FT methods of analysis

These advantages and its highly specific nature, mean that Raman has become a very powerful tool for analysis and chemical monitoring. Depending upon instrumentation, it is a technique which can be used for the analysis of solids, liquids and solutions and can even provide information on physical characteristics such as crystalline phase and orientation, polymorphic forms, and intrinsic stress.

Functional Group/Vibration	Region	Raman	Infrared
Lattice vibrations in crystals, LA modes	10 - 200 cm^{-1}	strong	strong
$\delta(\text{CC})$ aliphatic chains	250 - 400 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Se-Se})$	290 - 330 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{S-S})$	430 - 550 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Si-O-Si})$	450 - 550 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Xmetal-O})$	150-450 cm^{-1}	strong	med-weak
$\nu(\text{C-I})$	480 - 680 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-Br})$	500 - 700 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-Cl})$	550 - 800 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-S})$ aliphatic	630 - 790 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C-S})$ aromatic	1080 - 1100 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{O-O})$	845 - 900 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C-O-C})$	800 - 970 cm^{-1}	medium	weak
$\nu(\text{C-O-C})$ asym	1080 - 1150 cm^{-1}	weak	strong



Raman Bands

$\nu(\text{CC})$ aliphatic, aliphatic chain vibrations	800 - 1300 cm^{-1}	medium	Medium
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1000 - 1250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{CC})$ aromatic ring chain vibrations	*1580, 1600 cm^{-1}	strong	medium
	*1450, 1500 cm^{-1}	medium	medium
	*1000 cm^{-1}	strong/medium	weak
$\delta(\text{CH}_3)$	1380 cm^{-1}	medium	strong
$\delta(\text{CH}_2)$	1400 - 1470 cm^{-1}	medium	medium
$\delta(\text{CH}_3)$ asym			
$\delta(\text{CH}_2)$	1400 - 1470 cm^{-1}	medium	medium
$\delta(\text{CH}_3)$ asym			
$\nu(\text{C}(\text{NO}_2))$	1340 - 1380 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}(\text{NO}_2))$ asym	1530 - 1590 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aromatic	1410 - 1440 cm^{-1}	medium	-
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aliphatic	1550 - 1580 cm^{-1}	medium	-
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	~1640 cm^{-1}	weak broad	strong
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1610 - 1680 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1500 - 1600 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1680 - 1820 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2100 - 2250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2220 - 2255 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{S}-\text{H})$	2550 - 2600 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}-\text{H})$	2800 - 3000 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3000 - 3100 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3300 cm^{-1}	weak	strong
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3300 - 3500 cm^{-1}	medium	medium
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3100 - 3650 cm^{-1}	weak	strong

